

STABILITÄT VON
GROSSULAR-HYDROGROSSULAR-MISCHKRISTALLEN
IN EINER BINÄREN $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -GASPHASE

KARL THOMAS FEHR

1403



Digitized by the Internet Archive
in 2026

STABILITÄT VON GROSSULAR-HYDROGROSSULAR-MISCHKRISTALLEN IN
EINER BINÄREN $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -GASPHASE.

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität, München

vorgelegt von
KARL THOMAS FEHR
München, 1982

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.G. Huckenholz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski

Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.1983



Für Ingrid

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I.	Einleitung	1
II.	Experimentelles	5
II.1.	Probenbereitung	5
II.2.	Versuchsdurchführung	6
II.2.1.	Versuche mit unärer Gasphase (H_2O)	6
II.2.2.	Versuche mit binärer H_2O - CO_2 -Gasphase	6
II.2.3.	Versuche mit definiertem Sauerstoff- partialdruck	7
II.2.4	H_2O^+ -Bestimmung der Hydratphasen	8
II.3	Apparatives	8
III.	Phasenidentifizierung	10
IV.	Thermodynamische Berechnungen	16
V.	Diskussion der Ergebnisse	19
V.1.	Das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	19
V.1.1.	Die Stabilitäten von Hydrogrossular und Grossular	19
V.1.2.	Stabilität von Mg-freiem Vesuvian im CASH-System	25
V.1.3.	Isobare T-X-Schnitte der Konode Hydro- grossular-Grossular- SiO_2 bei $P_{H_2O} = 2$ und 3 Kbar	32
V.1.4.	Isobar-istherme Schnitte des Systems $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ bei $P_{H_2O} = 3$ kbar	36
V.1.5.	Stabilität der Paragenese Grossular _{ss} + Quarz	45
V.1.6.	Das petrogenetische Netz mit koexistieren- den Grossular _{ss} im CASH-System	51
V.2.	Das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$	55
V.2.1.	Isobare T-X-Schnitte der Konode Hydro- grossular-Grossular- SiO_2 bei $P_f = 2$ und 3 kbar, $X_{CO_2} = 0.04$	55
V.2.2.	Der Einfluß des Druckes auf die Paragenese Grossular _{ss} + Quarz in einer H_2O-CO_2 - Gasphase	61
V.2.3.	Die Stabilitäten von Bicchulit, $C_4A_3H_3$ und Mg-freiem Vesuvian in einer H_2O-CO_2 -Gas- phase bei $P_f = 3$ kbar	65
V.2.4.	Isobarer T-X-Schnitt der Konode Hydrogros- sular-Grossular bei $P_f = 3$ kbar, $X_{CO_2} = 0.5$	74
V.2.5.	Isobar-isotherme X_{CO_2} - X_{gro} -Schnitte bei $P_f = 3$ kbar	75

V.2.6.	Isobarer T-X _{CO₂} - Schnitt bei P _f = 3 kbar	84
V.3.	Einfluß von Fe ₃₊ auf die Paragenese Grossular _{ss} + Quarz	89
V.3.1.	Stabilität von Andradit-Hydroandradit- Mischkristallen	89
V.3.2.	Einfluß von CO ₂ auf Hydrograndit-Stabilität	93
V.4.	Partielle molare Volumina von Grossular in der Mischreihe Grossular-Hydrogrossular	99
VI.	Petrogenetische Anwendung	103
VII.	Tabellen	107
VIII.	Literaturverzeichnis	131
IX.	Ausklappbare Beilage: Verzeichnis der Reaktionen	

Zusammenfassung

Entlang der Konode Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) - Hydrogrossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) - SiO_2 wurden die stabilen Phasenbeziehungen im Temperaturintervall von 280°C bis 950°C bei $P_f = 2\text{ kbar}$ ($X_{\text{CO}_2} = 0$ und 0.04) und 3 kbar ($X_{\text{CO}_2} = 0$, 0.04 und 0.5) ermittelt. Grossular_{ss} koexistieren mit $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$, Portlandit, Bicchulit, Gehlenit, Mg-freiem Vesuvian, Wollastonit, Quarz und Dellait.

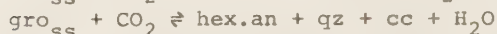
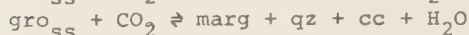
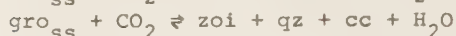
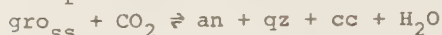
Die Zerfallskurve von Hydrogrossular wurde im Druckbereich von $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ bis 4 kbar reversibel bestimmt und die Konsistenz der Daten thermodynamisch belegt.

Die von HUCKENHOLZ et al. (1975) ermittelte Reaktion $\text{gro}_{ss} \rightleftharpoons \text{an} + \text{wo} + \text{gehl} + \text{H}_2\text{O}$ begrenzt das Grossular_{ss}- Feld zu hohen Temperaturen. Die Steigung in der P-T-Ebene ist $T[^{\circ}\text{C}] = 855 + 38.5 P[\text{kbar}]$. Unterhalb der Temperatur des Grossular - Zerfalls koexistieren im Si - reichen Teil Grossular_{ss} + Anorthit + Wollastonit, die von Grossular_{ss} + Quarz abgelöst werden nach Ablauf der Reaktion $\text{gro}_{ss} + \text{qz} \rightleftharpoons \text{an} + \text{wo} + \text{H}_2\text{O}$. Deren Steigung in der P-T-Ebene ist $T[^{\circ}\text{C}] = 483 + 48 P[\text{kbar}]$ (HUCKENHOLZ et al., 1975). Die das Grossular_{ss}- Feld begrenzende Reaktion $\text{gro} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hgro} + \text{qz}$ wurde im Druckbereich von 1 bis 7 kbar reversibel ermittelt. Deren Verlauf, unabhängig vom Druck, kann durch die Gleichung $T[^{\circ}\text{C}] = 623.2 - 14.988 \cdot X_{\text{hgro}} - 0.017 \cdot X_{\text{hgro}}^2 \pm 10^\circ\text{C}$ (X_{hgro} in Mol%) nach HUCKENHOLZ & FEHR (1982) ausgedrückt werden.

Die Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase ($X_{\text{CO}_2} = 0.04$ bei 2, 3, und 4.5 kbar) läßt das Mischkristallfeld schrumpfen. Auf der Si - armen Seite des Feldes wird mehr Grossular-Komponente in Grossular_{ss} eingebaut. Grossular_{ss}, der mit Quarz koexistiert, baut höhere Gehalte an $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ -Komponente ein als bei $X_{\text{CO}_2} = 0$ (bei 370°C 21 Mol% gegenüber 15 Mol% bei $X_{\text{CO}_2} = 0$, bei 400°C 17 Mol% gegenüber 14 Mol% bei $X_{\text{CO}_2} = 0$, bei 450°C 12 Mol% gegenüber 10 Mol% bei $X_{\text{CO}_2} = 0$). Unterhalb $340^\circ\text{C}/2\text{ kbar}$, $360^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$ und $375^\circ\text{C}/4.5\text{ kbar}$ existiert kein Quarz in Paragenesen mit Grossular_{ss}. Die Zusammensetzung des mit Quarz koexistierenden Grossular_{ss} wird bestimmt durch, von der Temperatur abhängigen Zerfalls-

paragenesen von Grossular_{ss} + CO₂. Die Zusammensetzung der Grossular_{ss} in den verschiedenen Zerfallsparagenesen in einer H₂O-CO₂-Gasphase ist unabhängig vom Druck und kann, bei Kenntnis des X_{CO₂}, wie bei X_{CO₂} = 0 als druckunabhängiger Geothermometer verwendet werden.

Für P_f = 3kbar wurde der Zerfall von Grossular_{ss} + CO₂ zu



in einer H₂O-CO₂-Gasphase bestimmt. Dabei koexistieren immer H₂O - reiche Grossular_{ss} bei sinkenden Temperaturen mit immer kleineren X_{CO₂}- Gleichgewichtswerten.

Für P_f = 3 und 4.5kbar, X_{CO₂} = 0.04 wurde der Einfluß von CO₂ auf die Stabilitätsbeziehungen im Grandit-quadrilateral untersucht. Bei X_{CO₂} = 0 zeigt Andradit + H₂O das selbe Verhalten wie Grossular + H₂O bei tiefen Temperaturen und disproportioniert nach der Reaktion $\text{and} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hand} + \text{qz}$. Diese Reaktion ist nur für Drucke $\geq 4.5\text{kbar}$ druckunabhängig (HUCKENHOLZ & FEHR, 1982). Andradit_{ss}, der mit Quarz koexistiert, baut weniger Hydrokomponente ein als Grossular_{ss} in der Paragenese mit Quarz (bei 300°C/1 kbar 7 Mol% hand gegenüber 21 Mol% hgro, bei 400°C/1 kbar 5 Mol% hand gegenüber 14 Mol% hgro, bei 500°C/1 kbar 2 Mol% hand gegenüber 7.5 Mol% hgro). Im Grandit-quadrilateral sind bei X_{CO₂} = 0.04 und bei Temperaturen < 500°C keine Andradit - reichen Hydrograndite stabil, nur Grossular - und H₂O - reiche Hydrograndite.

Das partielle molare Volumen von Grossular in der Mischreihe Grossular - Hydrogrossular deutet auf Strukturen intermediärer Mischkristalle hin, die nicht in der Raumgruppe Ia3d kristallisieren.

Im Wollastonit - Bicchulit - Grossular - Teilbereich des CASH - Systems koexistiert Mg-freier Vesuvian mit den Phasen des Grossular - Hydrogrossular - Zerfalls. Dessen Zusammensetzung $\text{Ca}_{42.87}\text{Al}_{24.26}\text{Si}_{32.86}\text{O}_{134.2}(\text{OH})_{21.57}$ wurde synthetisiert und dessen Stabilitätsbeziehungen zwischen P_{H₂O} = 0.5 und 4.5kbar ermittelt. Unterhalb 1.4kbar, 640°C ist -g-

freier Vesuvian nicht stabil, bedingt durch einen invarianten Punkt. Dieser entsteht auf Grund eines positiven dP/dT für die Zerfallsreaktion und eines negativen dP/dT für die Bildungsreaktion. Aus der Zerfallsreaktion wurden die thermodynamischen Werte für Mg-freien Vesuvian berechnet.

Die Stabilitätsbeziehungen von Mg-freiem Vesuvian in Abhängigkeit vom X_{CO_2} bei $P_f = 3\text{ kbar}$ wurden bestimmt oder berechnet. Die Existenz von Mg-freiem Vesuvian ist auf CO_2 - Gehalte $\leq 6\text{ Mol\%}$ in der Gasphase beschränkt.

Die Stabilitäten von Bicchulit und $C_4A_3H_3$ in einer H_2O-CO_2 -Gasphase bei $P_f = 3\text{ kbar}$ und bei tiefen Temperaturen wurden ermittelt und berechnet für $T \leq 400^\circ\text{C}$.

Das Auftreten von Grandit $(Ca_3(Al,Fe^{3+})_2Si_3O_{12})$ - Hydrograndit $(Ca_3(Al,Fe^{3+})_2(OH)_{12})$ - Mischkristallen in der Natur ist auf retrograd metamorphe und Hydratationsvorgänge bei Anwesenheit geringer X_{CO_2} in der Gasphase beschränkt.

I) Einleitung

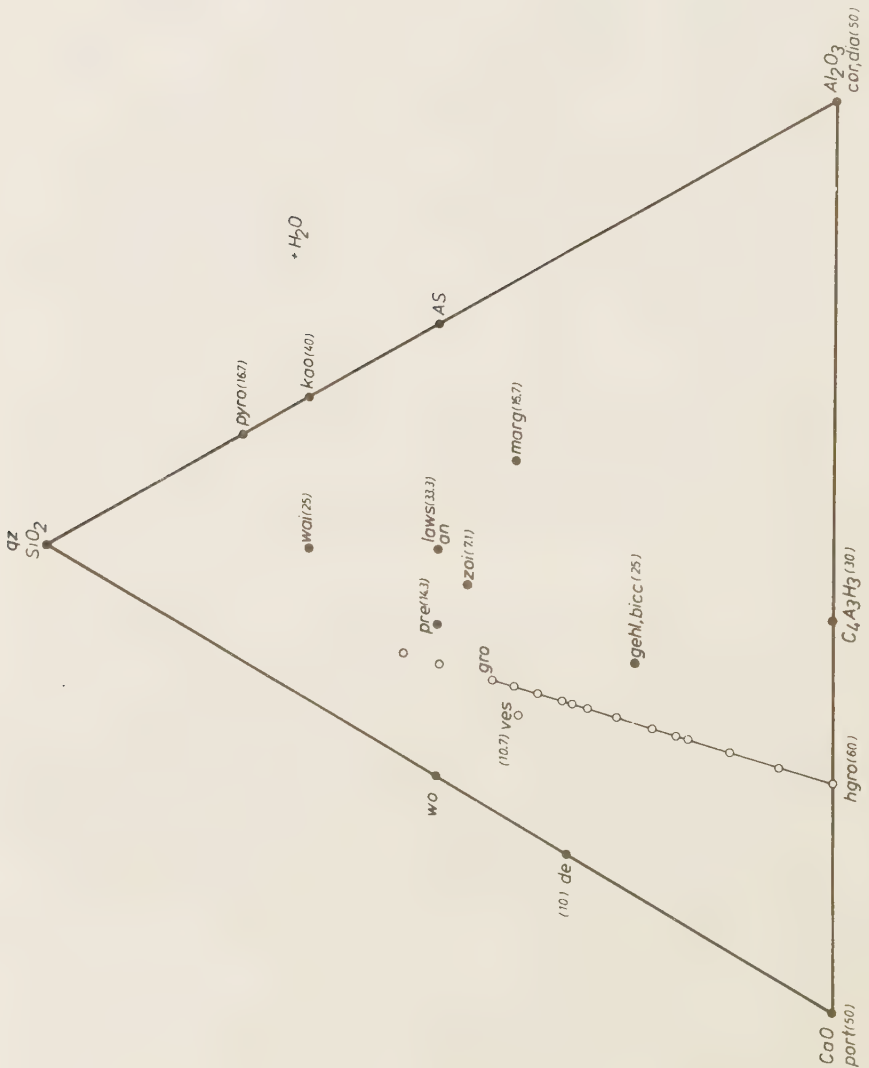
Für die Metamorphose mergeliger Kalke und die Diagenese kalkiger Sedimente stellt das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ ein petrologisch wichtiges Modellsystem dar.

Auch für die Klärung der Rodingitisierung basischer und ultrabasischer Gesteine spielt speziell das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (nachdem in der Mineralchemie gebräuchliches Kürzeln "CASH" genannt) eine wichtige Rolle. Aber auch technisch ist der Ca-Al-reiche Teil des CASH-Systems von Bedeutung. Innerhalb dieses Tetraeders liegen die Zusammensetzungen der im allgemeinen gebräuchlichen Bindemittel, wie Portlandzement, Tonerdezement, Schlackenzement, der Pozzuolane und deren Hydratationsprodukte. Aus diesem Grunde war es bereits vielfach ein Gegenstand zahlreicher Arbeiten (RANKIN & WRIGHT, 1915; ROY & ROY, 1957; OSBORN & MUAN, 1960; PISTORIUS & KENNEDY, 1960; NEWTON, 1966; HAYS, 1967; BOETTCHER, 1970; HUCKENHOLZ, 1974; HUCKENHOLZ et al., 1975) um die Phasenbeziehungen im Subsolidus - und Liquidusbereich zu klären.

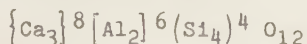
Innerhalb dieses Systems tritt als petrogenetisch indikative Phase Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) auf. Die Stabilitätsbedingungen Grossular - führender Paragenesen bei Anwesenheit einer H_2O -Gasphase werden von BOETTCHER (1970) und HUCKENHOLZ et al. (1975) bearbeitet, die bei Anwesenheit einer binären $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gasphase von GORDON & GREENWOOD (1971); HOSCHEK (1974); SHMULOVICH (1977) und ZHARIKOV et al. (1977).

Allerdings gibt es kaum oder keine Daten für die Phasenbeziehungen bei tiefen Temperaturen. Mit Hydrogrossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) tritt eine weitere Granatphase in diesem Mehrkomponentensystem auf. In Abb. 1. ist die Lage von Grossular und Hydrogrossular in Zusammenhang mit koexistierenden Phasen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ dargestellt. Grossular und Hydrogrossular bilden theoretisch eine lückenlose Mischkristallreihe. Hierin findet ein rein formaler Austausch von $1\text{Si}^{4+} = 4\text{H}^+$ statt. Kristallchemisch bedeutet dies den Ersatz von SiO_4 -Tetraeder durch O_4H_4 -Tetraeder. Der Mechanismus des Austausches ist zur Zeit nicht bekannt.

Abb. 1: Das System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ projiziert auf die Fläche $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit den darstellenden Punkten der Phasen. Die Zahlen in Klammern geben den H_2O -Gehalt an (in Mol%). Die leeren Kreise geben die verwendeten Ausgangszusammensetzungen wieder. (Abkürzungen s. Tab. 1.1)



Die Granate sind kubische Minerale und kristallisieren in der Raumgruppe Ia3d. Strukturell gehören sie zu den Insel-silikaten, deren charakteristische Bausteine isolierte SiO_4 -Tetraeder darstellen. Die kristallchemische Formel für Grossular lautet:



Ca befindet sich in einer achtfach koordinierten Umgebung, das Polyeder entspricht einem verzerrten Würfel, d.h. einem Dodekaeder. Das Al-O-Polyeder ist ein regelmäßiges Oktaeder, entsprechend der sechsfachen Koordination des Al. Im Hydrogrossular ersetzen O_4H_4 -Gruppen die SiO_4 -Gruppen in der Struktur, was einem exakten Ladungsausgleich entspricht. Dabei sitzen die Protonen nicht in der Tetraederlücke auf Grund elektronegativer Abstoßkräfte, sondern besetzen Plätze annähernd auf den Flächenmitten der Tetraeder. Nach BARTL (1969) besitzt Hydrogrossular die höchstsymmetrische aller Granatstrukturen.

Der Einbau von H_2O in die Grossularstruktur führt zu einer signifikanten Änderung der physikalischen Parameter. Zum einen hat dies eine höhere Gitterkonstante zur Folge, was der Vergleich der Gitterkonstanten der Endglieder zeigt.

Grossular besitzt ein a_0 von 11.845(2) Å (HUCKENHOLZ, et al. 1981) und Hydrogrossular ein a_0 von 12.575(5) Å (KUZEL, 1969). Zum anderen kommt es zu einer deutlichen Erniedrigung der Lichtberechnung.

Grossular weist ein n von 1.733(2) (HUCKENHOLZ, et al., 1981), Hydrogrossular ein n von 1.603(2) (FLINT, et al., 1941) auf.

In der Literatur gibt es Verwirrung über den Term Hydrogrossular. Zum einen werden darunter Mischkristalle der Reihe Grossular-Hydrogrossular i.e.S. benannt, zum anderen werden einzelne Glieder als Hibscht, Plazolith oder Grossularoid bezeichnet. Experimentell wurden die Ausdehnung des Mischkristallfeldes und die Phasenbeziehungen im CASH bereits von mehreren Autoren untersucht, vor allem von Seiten der Zementmineralogie und Keramik (THORVALDSON et al., 1929; FLINT et al., 1941; YODER, 1950a; PEPPLER & WELLS, 1954; ROY & ROY, 1962; KUZEL, 1968; SHOJI, 1975; FEHR, 1979). Allerdings gab es wenig Übereinstimmung in Bezug auf die thermo-

dynamisch stabilen Phasenassoziation und die Ausdehnung des Mischkristallfeldes auf der Konode Grossular - Hydrogrossular.

Angaben über die untere Stabilität existieren für Hydrogrossular, der sich bereits bei 20°C/1atm als Hydratationsprodukt von C₃A (3CaO.Al₂O₃), einer der Hauptphasen Al-reicher Zementklinker, bildet. Ein Mischkristall der Zusammensetzung Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄ bildet sich bereits bei 30°C bis 50°C/1atm in einer Ca(OH)₂-Kaolinit-Aufschlammung (VAIL & de WET, 1972).

In der Natur findet man Grossular als charakteristisches Mineral in kontaktmetamorphen mergeligen Kalken, den Kalksilikatfelsen. Das reine Endglied Hydrogrossular tritt in der Natur nicht auf. Glieder der Mischreihe Grossular-Hydrogrossular treten bevorzugt in hydratisierten Kalksilikatfelsen und Skarnen auf. Hier werden Hydrogranate mit einem H₂O-Gehalt von 14 Gew% gefunden (MASON, 1957). Ein weiteres typisches Vorkommen von Grossular-Hydrogrossular-Mischkristalle sind Rodingite und Serpentinite. Als außergewöhnliches Auftreten von Hydrogranat ist sein Vorkommen als Schwermineral in fluvioglazialen Sedimenten in den Rila-Bergen/Bulgarien zu erwähnen (ZABINSKI, 1966).

Es war Ziel dieser Arbeit, die Phasenbeziehungen und Stabilitäten von Grossular-Hydrogrossular-Mischkristallen im System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ zu klären. Dies sollte bei verschiedenen Drucken, bei einer reinen H₂O-Gasphase und einer binären H₂O-CO₂-Gasphase durchgeführt werden, da Grossular-Mischkristalle bevorzugt in der Natur unter H₂O-reichen, CO₂-armen Bedingungen auftreten. Desweiteren sollten die Stabilitätsbedingungen von Phasen, die mit Grossular-Hydrogrossular-Mischkristallen koexistieren, ermittelt werden. Dies war zum einem die Stabilität von Mg-freien Vesuvian in Abhängigkeit von Druck und Temperatur; zum anderen war es die Tieftemperaturstabilität von Bicchulit bei Anwesenheit einer binären H₂O-CO₂-Gasphase.

Da natürliche Grossular-Hydrogrossular-Mischkristalle fast immer Andradit-Komponente aufweisen, sollte der Einfluß des Fe³⁺ auf die Stabilitätsbedingungen und Phasenbeziehungen untersucht werden. Unter besonderer Berücksichtigung sollte hier eine mögliche quaternäre Mischkristallbildung zwischen Grossular-Hydrogrossular-Andradit-Hydroandradit (Hydrograndite) liegen.

II. Experimentelles

II.1. Probenbereitung

Zur Klärung der Phasenbeziehungen auf der Konode SiO_2 -Grossular-Hydrogrossolear wurden 10 Zusammensetzungen hergestellt, die jeweils 10 Mol%, 2 Zusammensetzungen, die jeweils 33.33 Mol% auseinanderlagen und Zusammensetzungen mit Grossular + 10 und 20 Mol% SiO_2 (s. Tab. 2; s. Abb. 1). Grundlage der Berechnung der Ausgangszusammensetzungen war der "Report on Atomic Weight of the American Chemical Society" aus dem Jahre 1929. Bezugselement dieser Tabellen ist Sauerstoff mit dem Atomgewicht von 16.00.

Folgende Chemikalien wurden verwendet:

CaCO_3	p.A.	Fa. Merck, Darmstadt, Art. 2066
Al_2O_3	99.99%	Koch-Light-Laboratories, Colnbrook Bucks-England
Fe_2O_3	p.A. (99.9%)	E. Merck AG, Darmstadt
SiO_2	99.9999%	Koch-Light-Laboratories, Colnbrook- Bucks-England
H_2O	3-fach destilliertes Wasser	

Diese Chemikalien (mit Ausnahme von H_2O) werden bei verschiedenen Temperaturen geglüht, CaCO_3 bei 500°C , Al_2O_3 und SiO_2 bei 1500°C . Hierbei geht SiO_2 in den reaktionsfreudigeren Cristobalit über. Anschließend werden diese Substanzen lufttrocken in Exsikkatoren aufbewahrt. Die Ausgangsmischungen werden auf 10 g in einen $\text{Pt}_{95}\text{Au}_{05}$ -Schmelztiegel eingewogen. Anschließend wird das gut durchgemischte Oxidgemisch bei 1050°C 4 Stunden getempert, um das CO_2 aus dem CaCO_3 zu vertreiben. Bei Wägegenauigkeiten von 1 mg entspricht dies einem Gesamtfehler der Einwaage von 0.01 %.

Der Tiegel mit dem geglühten Oxidgemisch wird anschließend in einen senkrecht stehenden Rohrofen mit Pt-Wicklung eingebracht. Die Temperatur von ca. 1450°C genügt meistens zur Aufschmelzung des Gemisches. Nach ca. 30 Minuten wird der Tiegel aus dem Ofen herausgezogen und in kaltem Wasser abgeschreckt (quenching technique). Das abgekühlte Glas oder Sintergemisch wird in einer Achatmühle ca. 30 Minuten unter Aceton gemahlen und erneut aufgeschmolzen. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis das Glas oder das Sinterprodukt homogen ist. Die Homogenitätsüberprüfung erfolgt bei Gläsern mikroskopisch, bei Sinterprodukten röntgenographisch und

mikroskopisch.

II.2. Versuchsdurchführung

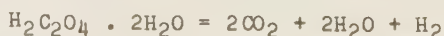
II.2.1. Versuche mit unärer Gasphase (H_2O)

Die feingemahlenden homogenen Ausgangsmischungen jeder Zusammensetzung wurden in Au- oder Pt-Röhrchen zusammen mit 3-fach destilliertem Wasser abgefüllt und im Lichtbogen zugeschweißt. Dabei wurde ein Gewichtsverhältnis von Pulver: Wasser = 2:1 gewählt, um eine vollständige Wasserdampfsättigung im Experiment zu erreichen. Um bei tiefen Temperaturen das Auftreten metastabiler Phasen zu vermeiden, wurden die Proben mehrfach aus der Bombe geholt, gemahlen und wieder den Versuchsbedingungen ausgesetzt. Zum anderen wurden Referenzversuche mit glasigem und kristallisiertem Ausgangsmaterial durchgeführt, oder es wurden Grossulare verwendet, die bei hoher Temperatur synthetisiert wurden. Dies und teilweise sehr lange Versuchszeiten bietet die Gewähr, daß sich nach Versuchsende heterogene Gleichgewichte zwischen den partizipierenden Phasen eingestellt haben. Die Identifizierung der Produkte erfolgte auf mikroskopischen und röntgenographischen Wege.

Um die Gleichgewichtsbedingungen von Reaktionen zu bestimmen, wurden die Experimente reversibel durchgeführt. Dies bedeutet, daß alle an der Reaktion beteiligten Phasen synthetisiert wurden und den Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt wurden. Nach Versuchsende wird der Verbrauch, bzw. die Freisetzung von H_2O gravimetrisch bestimmt. Der Zuwachs oder die Abnahme der kristallinen Phase wurde röntgenographisch bestimmt. Dies geschieht durch Intensitätsvergleich ausgewählter Reflexe.

II.2.2. Versuche mit binärer $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gasphase

Die Generierung einer $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gasphase erfolgte durch die Zersetzung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Oxalsäuredihydrat zersetzt sich nach der Gleichung:



Bei einem externen Sauerstoffpartialdruck größer als der QFM-Puffer kommt es durch den entstehenden Wasserstoff zu

keinen Reduktionserscheinungen bei CO_2 . Dieser diffundiert unter diesen Bedingungen durch die Wand des Pt- oder AgPd-Röhrchens (HOLLOWAY et al., 1969). Nominal entspricht die Zersetzung reiner $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ einem $X_{\text{CO}_2} = 0.5$ in der Gasphase. Gaschromatographisch wurde dies durch HOLLOWAY & REESE (1974) bestätigt (gemessenes $X_{\text{CO}_2} = 0.496$).

Da die Pufferkapazität der Hydrothermalbomben und der innen-beheizten Gasapparatur etwa dem NNO-Puffer entspricht, kann diese Methode bei Verwendung von Pt- oder AgPd-Röhrchen verwendet werden. Die Gültigkeit dafür wurde durch Referenzversuche nachgewiesen. Dazu wurde ein Pt-Röhrchen mit Oxalsäuredihydrat gefüllt und 2 Tage $600^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ ausgesetzt. Nach Versuchsende wurde der Anteil an gasförmiger Phase gravimetrisch bestimmt (METZ, 1967). Dabei wurde ein Anteil von 72 Gew% Gasphase festgestellt. Sollte ein CO_2/CO -Gemeenge ($\text{CO}_2 : \text{CO} = 1:1$) in der Gasphase vorhanden sein, so müßte die Menge der Gasphase 57 Gew% betragen.

Zur Erzeugung von $X_{\text{CO}_2} < 0.5$ werden $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Wasser-Mischung verwendet. Das Verhältnis Pulver: ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) wurde etwa gleich 1 : 3 Gew% gewählt. Dies sollte verhindern, daß entstehender Calcit die Gasphase zu stark an CO_2 verarmen läßt. Für isobare Schnitte der Konode Grossular-Hydrogrossular bei einem konstanten X_{CO_2} wurden bereits karbonatisierte und hydratisierte Ausgangsmischungen verwendet. Nach Versuchsende wurden CO_2 und H_2O gravimetrisch nach der Methode von METZ, (1967) bestimmt. JACOBS & KERRICK (1980) konnten nachweisen, daß bei herkömmlicher Abkühlung der Probe, bzw. der Bombe der Hydrothermalanlage, durch Preßluft die Abkühlungsgeschwindigkeiten zu gering sind, um die Bildung von metastabilem "Quench - Calcit" zu vermeiden. Mikroskopisch läßt sich dieser von stabilen Calcit durch seine skelettären zerfressenen Kristallformen nachweisen. Die Bildung metastabilen Calcits verringert natürlich das CO_2 in der Gasphase. Eigene Experimente zeigen, daß die Verringerung zwischen $X_{\text{CO}_2} = 0.01$ bis 0.015 beträgt.

II.2.3. Versuche mit definiertem Sauerstoffpartialdruck

Bei Experimenten mit Hydrograndit-Mischkristallen $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ wurde bei einem definiertem Sauerstoffpartialdruck gearbeitet, damit das Eisen in der

$\text{Ca}_3\text{Fe}_2^+(\text{SiO}_4)_3$ -Komponente in 3-wertiger Form vorliegt. Verwendet wurde der Festkörperpuffer Hämatit-Magnetit (HM). Dabei wurde das zugeschweißte Proberöhrchen in ein größeres eingeschweißt, das ein Hämatit-Magnetit- H_2O Gemisch enthält. Da Wasserstoff durch die Wand des inneren Röhrchen diffundieren kann, stellt sich der äußere Sauerstoffpartialdruck über das Redoxsystem $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ auch im inneren Röhrchen ein. Eine genaue Beschreibung über die Pufferung findet sich bei LINDHUBER (1977).

II.2.4. H_2O^+ -Bestimmung der Hydratphasen

Zur Bestimmung des H_2O -Anteils in intermediären Gliedern der Mischreihe Hydrogrossular-Grossular wurde zum Einen der röntgenographisch ermittelte Anteil an $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ -Komponente herangezogen. Zum Anderen wurde der H_2O^+ -Gehalt entweder durch Wägen des Glühverlusts bei 1100°C bestimmt, oder pyrolytisch festgestellt (FARZANEH & TROLL, 1977). Die beiden letzteren Methoden wurden zur Bestimmung des Wassergehalts von anderen Hydratphasen (z.B. Mg-freier Vesuvian) herangezogen. Zur Untersuchung wurden immer nur solche Proben verwendet, die sich röntgenographisch und mikroskopisch im Einphasenfeld des Minerals befanden.

II.3. Apparatives

Alle Versuche wurden nach der "Abschreckmethode" durchgeführt. Dabei wird das Ausgangsprodukt genügend lange Zeit den gewünschten Druck- Temperatur-Bedingungen ausgesetzt, damit sich die stabilen Phasenassoziationen ausbilden können. Anschließend wird durch schnelles, isobares Abschrecken der Zustand eingefroren und kann weiteren Untersuchungen unterzogen werden.

Für mäßige Drucke bis 4,5 kbar steht eine Hydrothermalanlage mit Wasser als Druckmedium zur Verfügung ("cold - seal pressure vessels", LUTH & TUTTLE, 1963). Ihr Einsatzbereich wird begrenzt durch die Zerreißkurve des Autoklavenmaterials (RENÉ ALLVAC 41). Die Druckmessung wurde über ein HEISE-Manometer, die Temperaturmessung über geeichte PtRh/Pt - oder NiCr/Ni - Mantelthermoelemente durchgeführt. Eine genaue Beschreibung dieser Apparatur findet sich bei LINDHUBER (1977).

Für höhere Drucke wurde eine innenbeheizte Gasapparatur verwendet (YODER, 1950b; HUCKENHOLZ, 1974). Als Druckmedium wird Argon verwendet. Maximal können 11 kbar und 1800°C mit dieser Apparatur erreicht werden. Die Druckmessung erfolgt über Druckdehnungsmeßstreifen (DMS) und HEISE - Manometer, die Temperaturmessung über PtRh/Pt - Thermoelemente.

Folgende Meßgenauigkeit gilt für die Apparaturen:

Hydrothermalanlage	$\pm 10^{\circ}\text{C} / \pm 100 \text{ bar}$
Innenbeheizter Autoklav	$\pm 5^{\circ}\text{C} / \pm 100 \text{ bar}$

III) Phasenidentifizierung

Die qualitative und quantitative Identifizierung der Reaktionsprodukte nach Versuchsende erfolgte auf mikroskopischem und röntgenographischem Wege. Zur mikroskopischen Phasenanalyse wurden Streupräparate angefertigt, in α -Monobrom-Naphtalin ($n = 1,635$) eingebettet, und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. In sehr vielen Fällen, vor allem bei Versuchen bei tiefen Temperaturen und einer binären H_2O-CO_2 -Gasphase, waren die Reaktionsprodukte sehr feinkörnig. aus diesem Grunde war eine mikroskopische Identifizierung hier nahezu unmöglich.

Die eindeutige qualitative und quantitative Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte über Röntgendiffraktometer. Die Bestimmung der Gitterkonstanten der Granatmischkristalle besitzt diagnostischen Wert und erfordert deshalb eine sehr genaue Messung. Deshalb wurde zu diesem Zweck die Messung mit Hilfe eines Commodore PET-3032 Rechners automatisiert (Programm ADM, Wassermann, 1980, unveröffentlicht). Die Messung wurde zwischen 20 und $60^\circ 2\theta$ durchgeführt, die Winkelgeschwindigkeit des Goniometers betrug $0,5^\circ 2\theta/\text{min}$. Alle 2 Sekunden werden Winkel und Impulse (cps) an den Rechner übermittelt und auf einer Diskette gespeichert. Nach einer Untergrundkorrektur werden nach NEFF (1962) oder SCHLIEPHAKE (1968) die Schwerpunktslagen und die integralen Intensitäten der Peaks ermittelt. Die Eichung zur Ermittlung der absoluten Peaklagen erfolgt über einen inneren Standard, der mit der Probe mitgemessen wurde. Verwendet wurde hierzu Si (NBS - Standard) mit den Reflexen

(111) bei $28.467^\circ 2\theta$ $Cu_{K\alpha}$

(220) bei $47.345^\circ 2\theta$ "-"

(311) bei $56.175^\circ 2\theta$ "-"

Geeicht wurde auf (111) und (311), die Lage von (220) diente zur Kontrolle der Güte der Meßung. Der reproduzierbare Fehler dieser Meßmethode beträgt $0.01^\circ 2\theta$. Da das Röntgendiffraktometer mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung mißt, werden rechnerisch die Peaks in $Cu_{K\alpha_1}$ - und $Cu_{K\alpha_2}$ -Reflexlagen zerlegt. Die $Cu_{K\alpha_1}$ -Reflexe werden zur Gitterkonstantenbestimmung und -verfeinerung herangezogen. Die Gitterkonstanten wurden nach der least-square-Methode verfeinert (bis zu 50 Zyklen). eine detaillierte Beschreibung des Auswertevorgangs findet sich bei HUCKENHOLZ & FEHR (1982). Zur qualitativen Analyse eines Phasengemenges vergleicht das Programm die d-Werte der gemessenen Peaks mit abgespeicherten d-Werten bekannter Mine-

rale (JCPDS - Datei). Mit dem Programmteil QUAN können auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Substanzgemengen gemacht werden.

Folgende Phasen treten im bearbeiteten System auf:

1) Hydrogrossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) - Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) Mischkristalle.

Unter dem Mikroskop bilden sie sehr oft große Aggregate, die aus vielen kleinen rundlichen Subindividuen bestehen. Selten treten sie als idiomorphe Rhombendodekaeder auf. Häufig konnte geringe Doppelberechnung festgestellt werden. Eine Trachtänderung der Granate in Abhängigkeit von der Temperatur, wie von BREVAL (1976) beschrieben, wurde nicht beobachtet. Die Lichtbrechung liegt je nach Zusammensetzung der Mischkristalle zwischen 1.735 für reinen Grossular und 1.605 für reinen Hydrogrossular. Zur Gitterkonstantenbestimmung der Granatmischkristalle wurden folgende Reflexe herangezogen: (211), (321), (400), (332), (422), (510), (521), (611), (444), (640) und (642). Die Meßgenauigkeit der Gitterkonstanten beträgt $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Der Verlauf der Gitterkonstanten ist in Abb. 2 dargestellt und zeigt deutlich den nichtlinearen Verlauf. Dieser läßt sich durch folgenden Algorithmus ausdrücken (HUCKENHOLZ & FEHR, 1982).

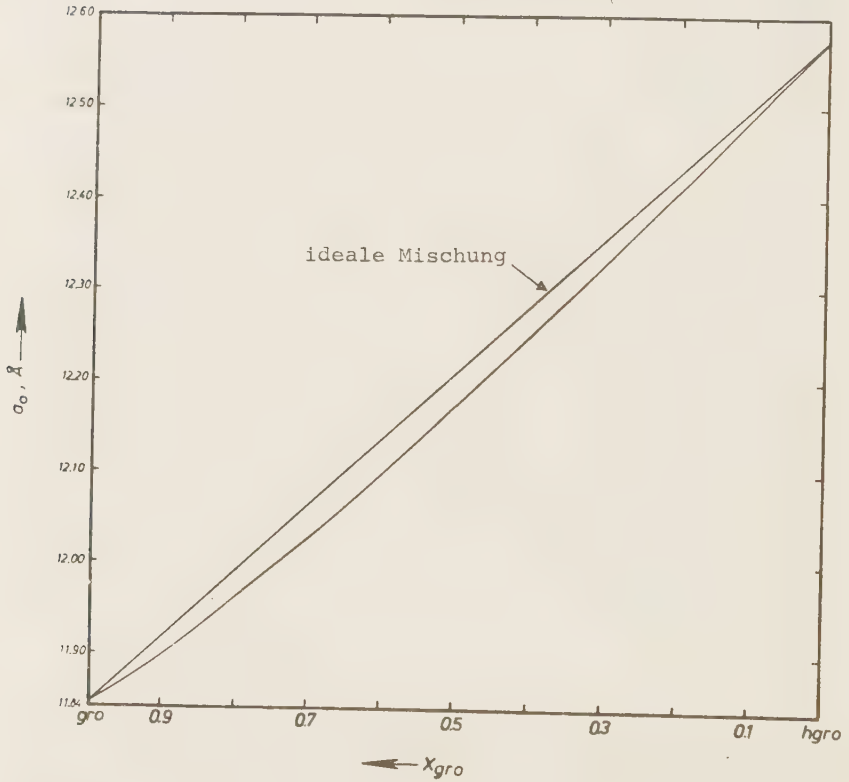
$$a_0 = 11.845 + 5.291 \cdot 10^{-1} \cdot x_{\text{hgro}} + 3 \cdot 10^{-1} \cdot x_{\text{hgro}}^2 - 9.999 \cdot 10^{-2} \cdot x_{\text{hgro}}^3$$

$$\pm 0.002 \text{ \AA}$$

x_{hgro} = Molenbruch der Hydrogrossular-Komponente.

Die Kurve verläuft im Bereich des Endgliedes mit der kleineren Gitterkonstanten (Grossular) wie es typisch scheint für eine Reihe von binären Granatmischreihen. So ist das flache Ansteigen der Kurve sowohl bei Andradit - Grossular, Andradit - Uwarowit und Grossular - Uwarowit zu beobachten (WAS-SERMANN et al., 1981).

Abb. 2: Verlauf der Gitterkonstantenkurve zwischen Grossular ($a_0 = 11.845 \text{ \AA}$) und Hydrogrossular ($a_0 = 12.575 \text{ \AA}$) (Abkürzungen s. Tab. 1.1.).



2) Vesuvian

Synthesezusammensetzung: $\text{Ca}_{42.87} \text{Al}_{24.26} \text{Si}_{32.86} \text{O}_{134.2} (\text{OH})_{21.57}$

Mg-freier Vesuvian tritt oft in Form tetragonaler Prismen auf, die nach $[001]$ gestreckt sind. Häufig können auch Zwillinge nach $[001]$ beobachtet werden, die zum Teil polysynthetisches Aussehen besitzen. Die Lichtbrechung ist höher als 1.635, was in Einklang mit Beobachtungen von OLESCH (1979) steht.

Die Gitterkonstanten des Mg-freien Vesuvians, synthetisiert bei $700^\circ\text{C}/3 \text{ Kbar}$, betragen:

$$a_0 = 15.526 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 11.618 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

3) Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

Gehlenit wurde selten in idiomorphen Kristallen gefunden, die in Form tetragonaler Prismen mit Basis auftreten. Häufiger ist das Erscheinungsbild von Gehlenit als anisotrope, xenomorphe Körnchen. Die Lichtbrechung ist höher als 1.635.

4) Bicchulit, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bicchulit bildet fast immer farblose, relativ große, würfelige Kristalle. Er ist isotrop, und die Lichtbrechung beträgt 1.628. Durch seine Kristallform und die niedrige Lichtbrechung als α -Monobrom-Naphtalin ist er sehr gut von Granat zu unterscheiden. Die von GUPTA & CHATTERJEE (1978) angedeutete Möglichkeit einer Mischbarkeit von Bicchulit mit $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$, bei tiefen Temperaturen, konnte auf Grund von Gitterkonstantenmessungen nicht bestätigt werden. Die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Bicchulite zeigen in ihrer Gitterkonstante keine Varianz. Die gemessenen Werte für a_0 schwanken zwischen 8.83 und 8.82 $\text{\AA}$ und stehen in Einklang mit dem Wert von GUPTA & CHATTERJEE (1978) von 8.83 $\text{\AA}$. Die Tieftemperatur-Hydratationsstufen von $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Strätlingit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und Kamaishilit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$ (UCHIDA & IIYAMA, 1981) konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

5) $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$, $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$C_4A_3H_3$ bildet selten rhombische tafelige Kristalle mit einer geringen Lichtbrechung. Häufiger sind anisotrope xenomorphe Körner. Die Lichtbrechung ist kleiner als 1.635.

6) Portlandit, $Ca(OH)_2$

Portlandit erscheint stets in hexagonalen Plättchen, diese Schnitte ($\perp c$) sind im polarisierten Licht isotrop. Die Lichtbrechung ist kleiner als 1.635. Röntgenographisch ist der starke Reflex bei $4.90 \text{ \AA}$ charakteristisch.

7) Dellait, $Ca_2SiO_4 \cdot 0.33H_2O$

Dellait ist unter dem Mikroskop schwierig zu erkennen, da idiomorphe tafelige anisotrope Kristalle selten sind. Meist erscheint er in winzigen Körnchen, die oft mit anderen Phasen innig verwachsen sind. Die Lichtbrechung beträgt etwa 1.635 wie α -Monobrom-Naphtalin, die als Charakteristikum zur Identifizierung herangezogen wurde.

8) Quarz, SiO_2

Quarz ist unter dem Mikroskop schwer zu identifizieren da er in sehr kleinen, xenomorphen Körnchen auftritt. Diese sind stets mit anderen Phasen innig verwachsen. Ausnahmsweise traten bei Experimenten mit einer H_2O-CO_2 -Gasphase vereinzelt große idiomorphe Quarzkristalle auf.

9) Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$

Anorthit bildet winzige, leistenförmige Kristalle mit geringer Doppelbrechung. Charakteristisch sind hier die typischen Albit-Zwillinge.

10) Hexagonaler Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$

Hexagonaler Anorthit wurde als Phase im Tieftemperaturbereich bei Anwesenheit einer H_2O-CO_2 -Gasphase gefunden. Er ist in diesem Temperaturbereich metastabil, da er erst bei Temperaturen größer $1250^\circ C$ synthetisiert werden kann. Hexagonaler Anorthit ist unter dem Mikroskop schwierig zu identifizieren, da er winzige xenomorphe Körnchen bildet. Röntgenographisch ist er eindeutig von Anorthit zu unterscheiden.

11) Wollastonit, CaSiO_3

Wollastonit bildet gestreckte bis nadelige Kristalle mit geringer Doppelbrechung. Häufig tritt auch Zwillingsbildung auf. Dieses Erscheinungsbild macht ihn eindeutig erkennbar unter dem Mikroskop.

12) Zoisit, $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

Zoisit tritt in dünnprismatischen gestreckten Kristallen auf, die stets zu strahligen Aggregaten verwachsen sind. Diese Eigenschaft läßt ihn gut erkennen und von Wollastonit unterscheiden. Die Lichtbrechung ist höher als 1.635. Röntgenographisch können Schwierigkeiten bei der Identifizierung auftreten, da einige intensive Reflexe mit Grosseular-Reflexen koinzidieren.

13) Calcit, CaCO_3

Calcit ist unter dem Mikroskop eindeutig zu erkennen. Er bildet kleine Rhomboeder mit hoher Doppelbrechung. Dieser Habitus läßt ihn von metastabilen Quenching-Calcit unterscheiden, der in skelettären, zerfressenen Kristallen auftritt.

14) Boehmit, $\text{AlO}(\text{OH})$

Boehmit ist unter dem Mikroskop nicht sichtbar, wie auch von OLESCH (1973) beschrieben. Boehmit stellt ein metastabiles Polymorph von $\text{AlO}(\text{OH})$ dar, da bei den verwendeten Drucken und Temperaturen Diaspor stabil sein sollte. Nach OLESCH (1973) bildet sich dieser jedoch nur bei Anwesenheit von Diaspor-Keimen.

15) Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Korund bildet meist hexagonale Plättchen aus, die Lichtbrechung ist höher als 1.635. Röntgenographisch war die Identifizierung schwierig, da es zu Koinzidenzen mit Calcit- und Bicchulit-Reflexen kam.

IV) Thermodynamische Berechnungen

Zur Überprüfung der experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten für Reaktionen wurden diese thermodynamisch berechnet. Desweiteren wurden die thermodynamischen Werte von auftretenden Phasen berechnet, soweit sie nicht bekannt waren.

Für eine Dehydratationsreaktion gilt folgende Beziehung im Gleichgewicht bei Druck und Temperatur (CHATTERJEE, 1975) (verwendete Abkürzungen s. Tab. 1.2):

$$\Delta G_r^{P,T} = 0 = \Delta G_{r,s}^{T,1} + \Delta V_s(P-1) + n\Delta G_{H_2O}^{T,1} + nRT \ln f_{H_2O} \quad (1)$$

wobei $\Delta G_{r,s}^{T,1} = \sum \Delta G_{s, \text{Produkte}}^{T,1} - \sum \Delta G_{s, \text{Edukte}}^{T,1}$

$$\Delta V_s = \sum V_{s, \text{Produkte}} - \sum V_{s, \text{Edukte}}$$

$$\Delta G_{r,s}^{T,1} = \Delta H_{r,s}^{T,1} - T \cdot \Delta S_{r,s}^T$$

Es kann folgende Gleichgewichtsbedingung angegeben werden

$$-\Delta H_{r,s}^{T,1} + T \cdot \Delta S_{r,s}^T = n \Delta G_{H_2O}^{T,1} + nRT \ln f_{H_2O} + \Delta V_s(P-1) \quad (2)$$

bzw.

$$-\frac{\Delta H_{r,s}^{T,1}}{RT} + \frac{\Delta S_r^T}{R} = n \ln f_{H_2O} + \frac{\Delta V_s(P-1)}{RT} + \frac{n \Delta G_{H_2O}^{T,1}}{RT} \quad (3)$$

Glg (2) kann weiter vereinfacht werden, wenn man in erster Näherung davon ausgeht, daß Entropie, Enthalpie und freie Enthalpie der Reaktion der Festkörper unabhängig von Druck

und Temperatur sind (CHATTERJEE, 1975). Glg (2) lautet dann

$$-\Delta H_{r,s}^{298,1} + T\Delta S_{r,s}^{298} = n\Delta G_{H_2O}^{T,1} + nRT\ln f_{H_2O} + \Delta V_s(P-1) \quad (4)$$

Mit Hilfe der Beziehung (3) ist es möglich, die experimentell gefundenen Gleichgewichtsbedingungen zu überprüfen. Trägt man $n\ln f_{H_2O} + V_s(P-1)/RT$ gegen $1/T$ für die gefundenen Drucke und Temperaturen an, so sollte sich eine Gerade ergeben. Dies bedeutet, daß die ermittelten Daten thermodynamisch konsistent sind. Aus der Steigung der Geraden kann weiterhin die Reaktionsenthalpie berechnet werden. Man kann dies auf die gleiche Weise auch mit Glg (4) durchführen, wobei $n\Delta G_{H_2O}^{T,1} + nRT\ln f_{H_2O} + \Delta V_s(P-1)$ gegen T angetragen wird. Bei Konsistenz der Daten resultiert wieder eine Gerade, deren Steigung die Reaktionsentropie der Festkörper bei Standardbedingungen ist, und deren Achsenabschnitt die Reaktionsenthalpie der Festkörper bei Standardbedingungen darstellt. Mit diesen Werten können die thermodynamischen Größen eines an der Reaktion beteiligten Festkörpers berechnet werden, wenn $\Delta H_f^{298,1}$ und ΔS_f^{298} der anderen bekannt sind. Für die Berechnungen werden, wenn nicht anders angegeben, die thermodynamischen Werte von ROBIE & WALDBAUM (1968) und Fugazitätswerte für H_2O von BURNHAM et al. (1969) verwendet.

Tritt CO_2 zur H_2O -Gasphase, so reduzieren sich die Gleichgewichtstemperaturen mit zunehmenden X_{CO_2} . Nimmt man in erster Näherung eine ideale Mischung von CO_2 und H_2O in der Gasphase an, so kann man nach GREENWOOD (1967) die Änderung der Gleichgewichtstemperaturen in Abhängigkeit von X_{CO_2} wie folgt beschreiben

$$-\frac{1}{T} = A + \frac{R}{\Delta H_r^{T,1}} \left[n_{CO_2} \ln x_{CO_2} + n_{H_2O} \ln x_{H_2O} \right] \quad (5)$$

$$\text{wobei } A = - \frac{i}{T_0} - \frac{R}{\Delta H_{r,T,1}} \left[n_{\text{CO}_2} \ln x_{\text{CO}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}} \ln x_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right]$$

$T_0, x_{\text{CO}_2}^0, x_{\text{H}_2\text{O}}^0$ = experimentell bestimmte Startwerte der Interpolation

Diese Berechnungen wurden mit Hilfe der nach Glg (3) berechneten Reaktionsenthalpie mit dem Programm TX (FEHR, unveröffentlicht) durchgeführt.

Für Reaktionen, an denen sowohl H_2O als auch CO_2 beteiligt sind gilt im Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \Delta C_r^{P,T} = 0 = & \Delta C_{r,s}^{T,1} + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{T,1} + n_{\text{CO}_2} \Delta G_{\text{CO}_2}^{T,1} + \Delta V_s (P-1) \\ & + RT (n_{\text{H}_2\text{O}} \ln f_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} \ln f_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (6)$$

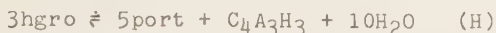
Die Fugazitäten der Gase sind sowohl eine Funktion von Druck und Temperatur, als auch der Zusammensetzung der Gasphase. Die Fugazitätswerte werden nach HOLLOWAY (1979) als nicht-ideale Mischung berechnet. Da die Gleichung von HOLLOWAY (1977) die GIBBS - DUHEM - Beziehung nicht erfüllte, wurde die Korrektur von FLOWERS (1979) berücksichtigt. Diese Berechnungen werden mit dem Programm FUGKOE (FEHR, unveröffentlicht) durchgeführt. Mit Hilfe von Glg (6) ist es möglich, Gleichgewichtsdaten, in Abhängigkeit von P, T und X_{CO_2} , von Reaktionen zu berechnen, an denen H_2O und CO_2 beteiligt sind. Es ist aber einschränkend festzustellen, daß bei kleinen X_{CO_2} der Fehler der Gleichgewichtsdaten relativ hoch ist. Dies wird durch den in der Regel hohen Fehler der thermodynamischen Basisdaten für die Festkörper begründet.

V. Diskussion der Ergebnisse

V.1. Das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

V.1.1. Die Stabilitäten von Hydrogrossular und Grossular

Zur Klärung der Phasenbeziehungen auf der Konode Grossular-Hydrogrossular ist die Stabilität des reinen Endgliedes Hydrogrossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) bedeutsam. Dieser zerfällt nach folgender Gleichung.

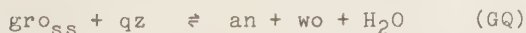


Die reversibel ermittelten Gleichgewichtsbedingungen sind in Tab. 3 aufgeführt und in Abb. 3 dargestellt. Die Werte für latm wurden KUZEL (1968) ($222 \pm 5^\circ\text{C}$) die für 2kbar ROY & ROY (1962) ($280 \pm 5^\circ\text{C}$) entnommen. Zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz der ermittelten Gleichgewichtsbedingungen wurde $10\text{RTln}f_{\text{H}_2\text{O}} + 10\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^T + \Delta V_s(\text{P}-1)$ gegen T aufgetragen. Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, ergibt dies eine Gerade, und sichert die Konsistenz der gefundenen Werte. Da für $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ bisher noch keine thermodynamischen Werte vorlagen, wurden diese nach Glg (4) aus der Hydrogrossularzerfallsreaktion berechnet. Die Werte für Hydrogrossular wurden BARIN & KNACKE (1973) entnommen.

Die nach Glg (4) ermittelte Reaktionsenthalpie der Festkörper $\Delta H_{\text{r},s}^{298}$ beträgt 919.861 ± 8.7 kcal. Die daraus berechneten thermodynamischen Werte für $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ betragen

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{f}, 298} &= -1760.923 \pm 9.8 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{\text{f}, 298} &= -1854.889 \pm 10.3 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S_{\text{f}, 298} &= -315.165 \pm 6.2 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}\end{aligned}$$

Die Stabilitätsbeziehungen von reinem Grossular und Grossular + Quarz wurden bereits von HUCKENHOLZ et al. (1975) ermittelt. Dabei stellt die Reaktion



eine wichtige Reaktion für die Phasenbeziehungen entlang der Konode Grossular-Hydrogrossular dar. Ihr Verlauf in der P-T-Ebene nach obigen Autoren ist in Abb. 5 dargestellt.

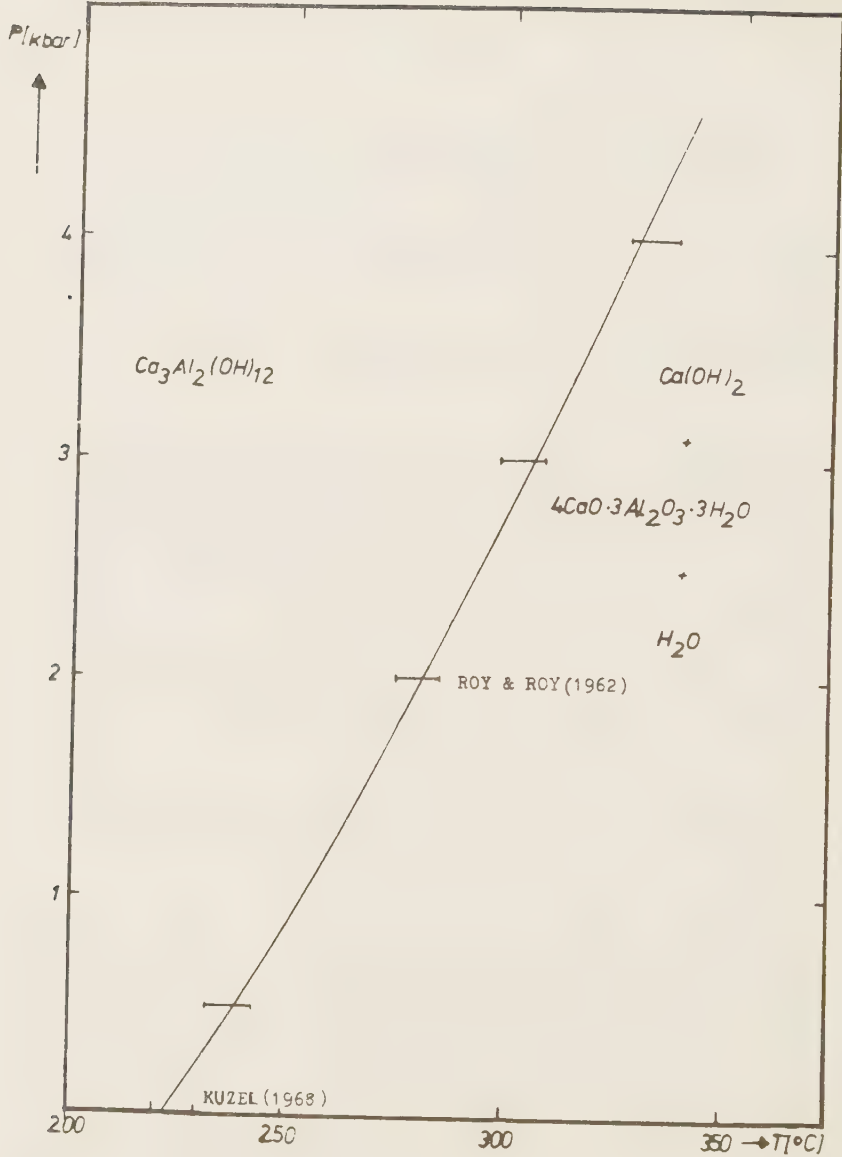


Abb. 3: P - T - Kurve für die Reaktion (H):
 $3\text{hgro} = 5\text{port} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$

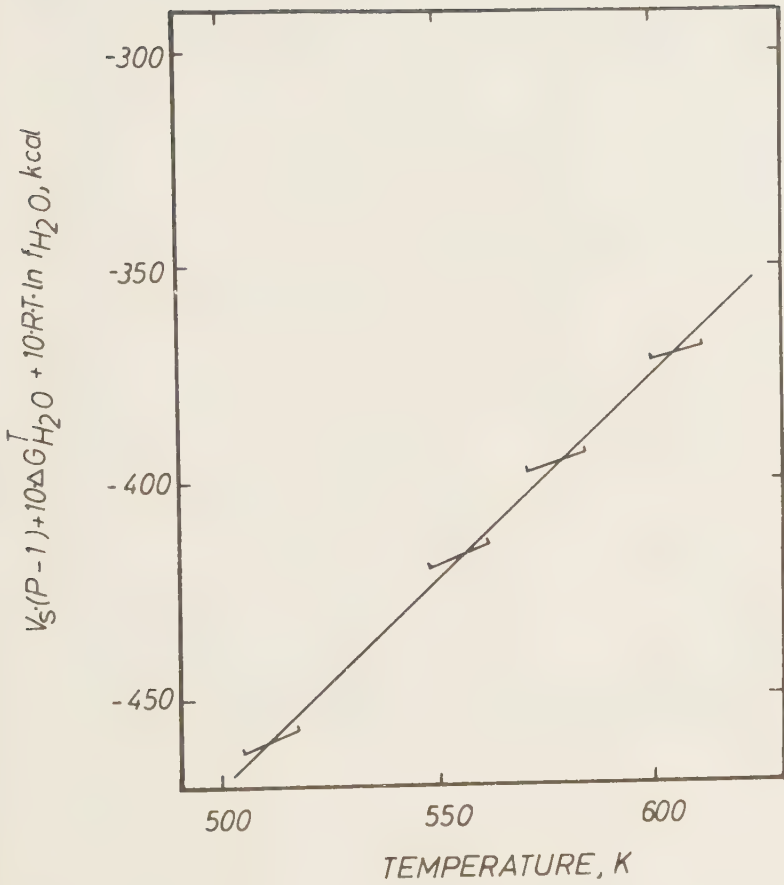


Abb. 4: $\Delta V_S(P-1) + 10 G_{H_2O}^T + 10RT \ln f_{H_2O}$ gegen T aufgetragen

für die Reaktion (H): $3\text{hgro} \rightleftharpoons 5\text{port} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$

Reiner Grossular zerfällt nach folgender Reaktion:



Deren Verlauf in der P-T-Ebene nach obigen Autoren ist in Abb. 6 dargestellt. Nach HUCKENHOLZ et al. (1975) beträgt die Steigung in der P-T-Ebene für Reaktion (GQ)

$$T[^{\circ}\text{C}] = 483 + 48 P \quad (P \text{ in kbar})$$

und für Reaktion (G)

$$T[^{\circ}\text{C}] = 855 + 38.5 P \quad (P \text{ in kbar})$$

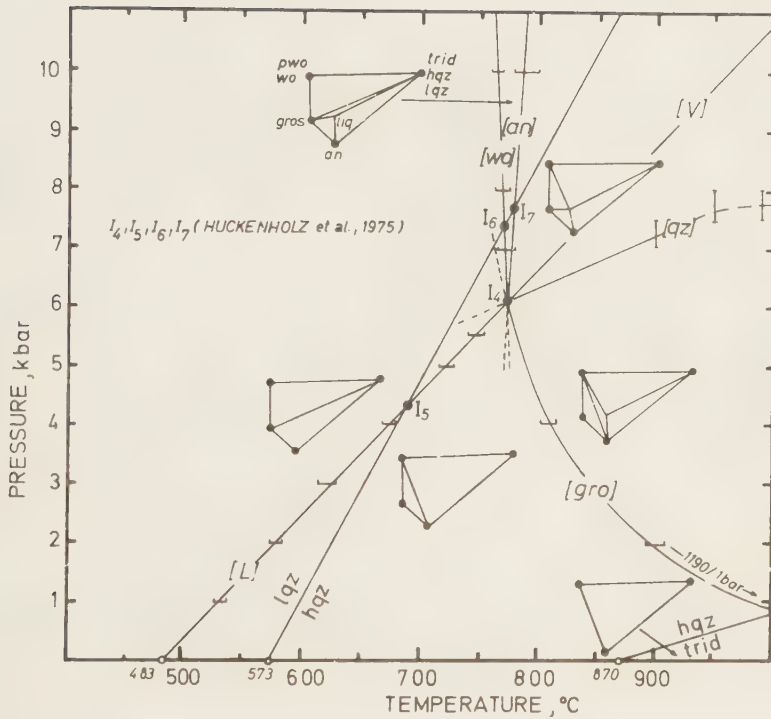
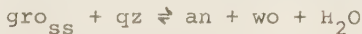


Abb. 5: P-T-Kurve der Reaktion (GQ) :



nach HUCKENHOLZ et al. (1981). Zur Verdeutlichung

der Phasenbeziehungen sind die koexistierenden

Phasendreiecke im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ einge-

tragen. (Abkürzungen s. Tab. 1.1)

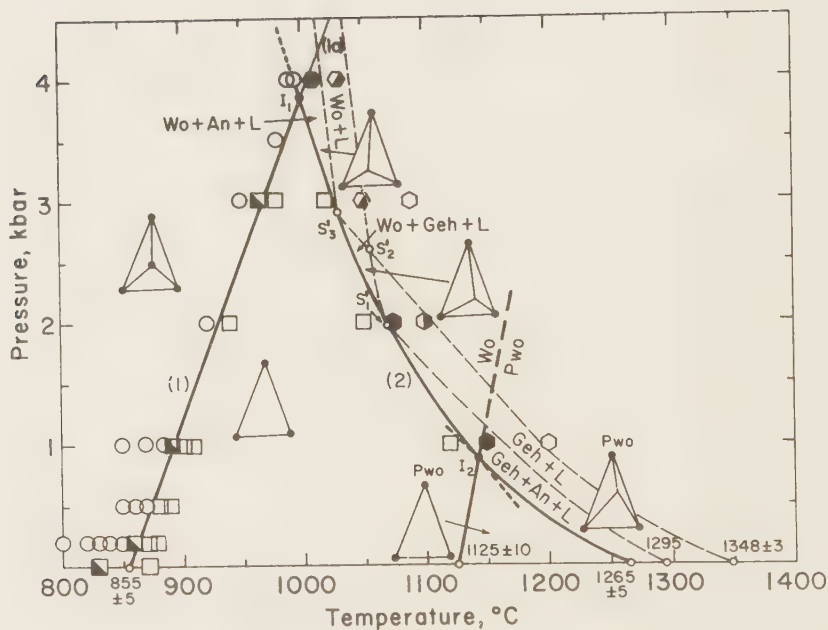


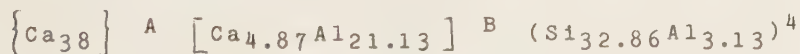
Abb. 6: P-T-Kurve der Reaktion (G):
 $\text{gro} \rightleftharpoons \text{an} + \text{wo} + \text{gehl}$
 nach HUCKENHOLZ et al. (1975). Zur verdeutlichung
 der Phasenbeziehungen sind die koexistierenden
 Phasendreiecke im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ einge-
 tragen. (Abkürzungen s. Tab. 1.1)

V.1.2. Stabilität von Mg-freien Vesuvian im CASH

Als bisher nicht bekannte Phase trat im CASH Mg-freier Vesuvian auf. Es werden zwar in der Literatur Mg-freie Vesuviane mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{16}\text{Si}_{14}\text{O}_{68}(\text{OH})_8$ (RAPP & SMITH, 1968) und $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH})_8$ (CRISTOPHE - MICHEL - LEVY, 1960) beschrieben. ITO & AREM (1970) jedoch erhielten bei der Synthese dieser Pauschalzusammensetzungen stets als Reaktionsprodukte Grossular - Hydrogrossular - Mischkristalle. Auch OLESCH (1979) fand keinen Mg-freien Vesuvian in seinen Syntheseversuchen. Da Mg-freier Vesuvian nicht als einzelne Phase innerhalb der ermittelten Paragenesen entlang der Konode Grossular-Hydrogrossular auftrat, wurde versucht dessen Zusammensetzung aus der Phasentopologie zu ermitteln. Dies gelang für eine Zusammensetzung 48.8 Mol% CaO, 13.8 Mol% Al_2O_3 , 37.4 Mol% SiO_2 , die oberhalb der Konode Gehlenit - Wollastonit in der Fläche CaSiO_3 - Al_2O_3 - SiO_2 liegt. Syntheseveruche mit dieser Zusammensetzung bei 700°C/3 Kbar und 4 Wochen Versuchszeit resultierten in einem Mg-freien Vesuvian, wobei kleine Spuren von Gehlenit und Wollastonit (2%) auftraten. Pyrolytisch wurde ein H_2O -Gehalt von 3.46 Gew% in Mg-freien Vesuvian festgestellt. Legt man den Strukturvorschlag von RUCKLIDGE et al. (1975) zugrunde und berechnet die Formel auf 100 Kationen, so ergibt sich folgende Summenformel für Mg-freien Vesuvian:



und die kristallchemische Formel ergibt sich wie folgt



wobei A = 8-fach koordinierte Plätze

B = je eine Hälfte 6-fach, die andere verzerrte 5-fach koordinierte Plätze

Dies bedeutet, daß ein Teil des Ca 6- bzw. 5-fach koordinierte Plätze besetzen würde. Von OLESCH (1979) wurde festgestellt, daß sich mit steigendem Druck mehr Ca in Mg-haltigen Vesuvianen auf den B-Plätzen befindet. Für Mg-freien Vesuvian konnten folgende Gitterkonstanten ermittelt werden:

$$\begin{aligned} a_o &= 15.526 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ C_o &= 11.618 \pm 0.004 \text{ \AA} \\ V_{\text{mol}} &= 40.8004 \text{ cal/bar} \end{aligned}$$

Die Lichtbrechung ist größer als 1.635. Im Rasterelektronenmikroskop zeigen die Mg-freien Vesuviane einfache Formen, wie tetragonales Prisma und Basis, selten treten noch Pyramidenflächen hinzu.

Mg-freier Vesuvian bildet sich gemäß folgender Reaktion



Der koexistierende Grossular ss hat je nach Druck eine andere Zusammensetzung (gro_{90} bis gro_{85}). Aus diesem Grund werden keine stöchiometrischen Koeffizienten für Reaktion (V2) angegeben. Oberhalb von Drucken $P_{\text{H}_2\text{O}} > 2 \text{ kbar}$ zerfällt er in folgende Phasen



Der Mischkristall hat hier unabhängig vom Druck die Zusammensetzung gro_{99} . Die Reaktionsbeziehungen von Mg-freiem Vesuvian komplizieren sich dadurch, daß auch die von HUCKENHOLZ (1977) und GUPTA & CHATTERJEE (1978) bearbeitete Reaktion



in die Reaktionen einbezogen wird. Den sowohl Bicchulit als auch Gehlenit sind an den Reaktionen beteiligt. Dies bedeutet, daß Mg-freier Vesuvian im Bicchulit-Stabilitätsfeld nach folgender Reaktion zerfällt



Da die Reaktion (V2) eine negative Steigung in der P-T-Ebene besitzt, (V5) und (V7) jedoch eine positive, führt dies zu einem invarianten Punkt. Gemäß der Phasenregel müssen in einem 4 - Stoffsystem (CASH) in einem invarianten Punkt 6 Phasen im Gleichgewicht stehen, und in diesen Punkt müssen 5 univariante Reaktionen münden. Aus diesem Grund müssen neben (V2), (V5) und (V7) noch folgende Reaktionen teilnehmen.

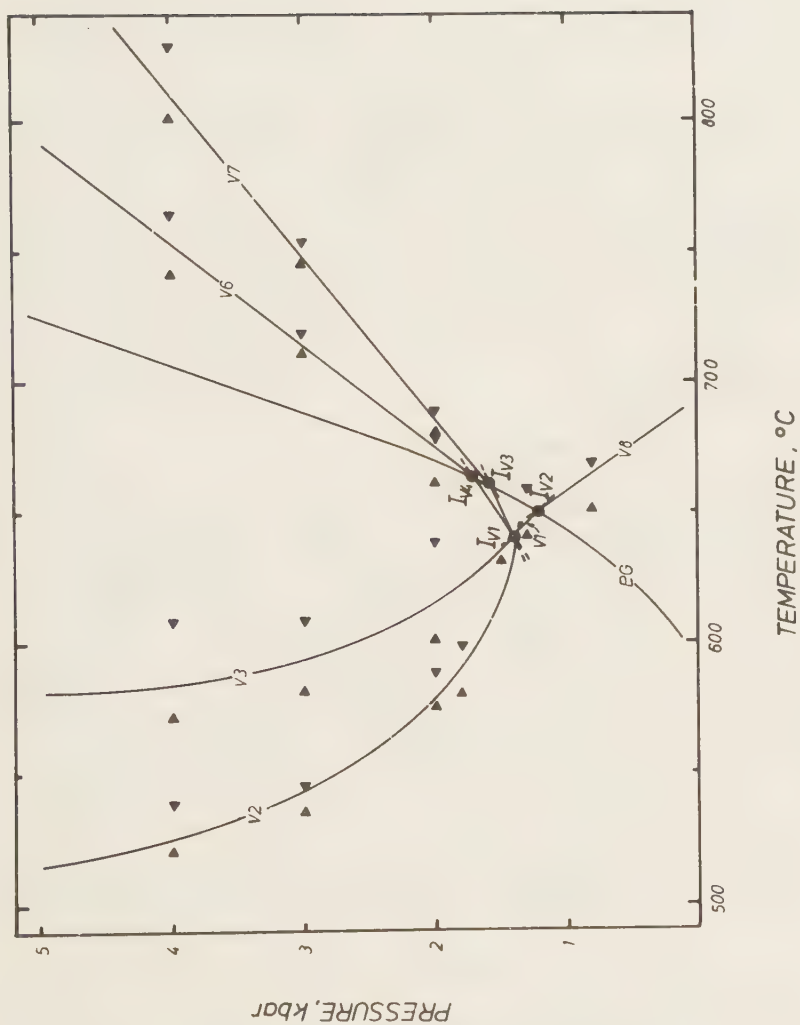


Abb. 7: P-T-Kurven der Reaktionen, in die Mg-freier Vesuvian einbezogen ist (V1 bis V8). Die Pfeile geben die experimentell bestimmten Klammern für die Reaktionen wieder.

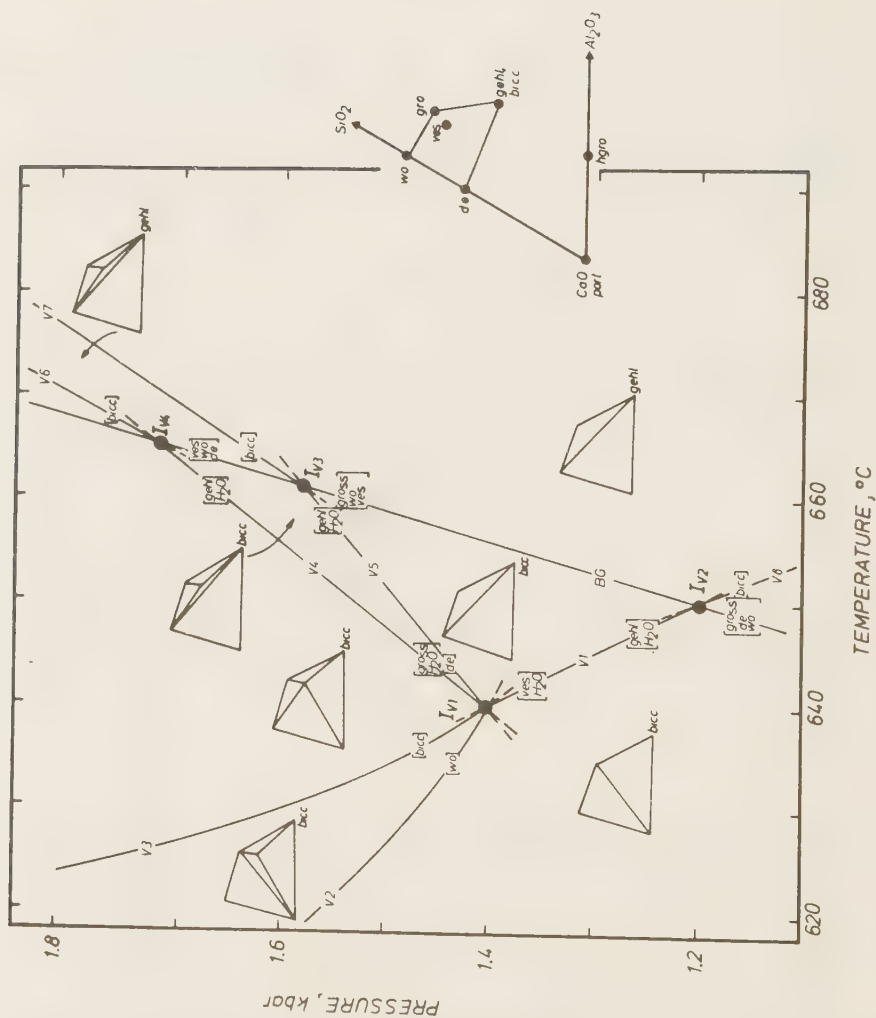
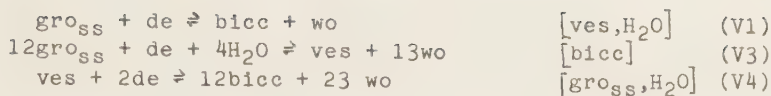
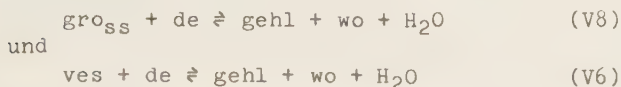


Abb. 8: P-T-Projektion der invarianten Punkte IV_1 bis IV_4 . Die Phasen in eckigen Klammern nehmen nicht an der Reaktion teil. Die metastabilen Extensionen der Reaktionskurven wurden gestrichelt dargestellt. Zur Veranschaulichung wurden die koexistierenden Phasen in einem Ausschnitt des CASH-Systems eingezeichnet. (Abkürzungen s. Tab. 1.1).



An der Bildungsreaktion (V2) ist [wo] , an der Zerfallsreaktion (V5) ist [de] nicht beteiligt.

Das Einbeziehen der univarianten Reaktion (BG) bedingt phasentheoretisch die Existenz von 3 weiteren invarianten Punkten, da auch Reaktion (V1) eine negative Steigung besitzt. Im Gehlenit-Stabilitätsfeld sind die Reaktionen (V1) und (V4) bezogen auf die dreifach-degenerierte Kurve (BG).



Die reversibel ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt und in Abb. 7 die Lage der Reaktionskurven in der P-T-Ebene dargestellt. Wie man sieht, liegen die auskartierten Punkte innerhalb eines sehr engen Druck-Temperatur-Intervalls. Die Lage des invarianten Punktes Iv_1 , in den die Kurven (V1) - (V5) münden, wurde zu $640 \pm 10^\circ\text{C}/1.4 \pm 0.1\text{kbar}$ bestimmt. Abb. 8 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der P-T-Ebene mit den invarianten Punkten Iv_1 bis Iv_4 . Wie bereits erwähnt, liegen Iv_2 bis Iv_4 auf der Kurve (BG). Diese Kurve stellt bezüglich dieser invarianten Punkte eine dreifach degenerierte Reaktion dar, und durchläuft diese Punkte ohne Unstetigkeit. Denn bezogen auf Iv_2 sind [gro_{ss}, de, wo] nicht beteiligt, bezogen auf Iv_3 [gro_{ss}, wo, ves], bezogen auf Iv_4 [wo, ves, de]. In der folgenden Tabelle sind die Reaktionen, die in die invarianten Punkte münden, aufgeführt, sowie die invarianten P-T-Bedingungen.

Invarianter Punkt	P[kbar]	T[°C]	Reaktionen (beteil. Phasen)
Iv_2	1.2 ± 0.1	650 ± 10	V1(gro _{ss} , de, bicc, wo), V8(gro _{ss} , de, gehl, wo, H ₂ O), BG(gehl, bicc, H ₂ O),
Iv_3	1.6 ± 0.1	660 ± 10	V5(gro _{ss} , wo, ves, bicc), V7(wo, gro _{ss} , ves, gehl, H ₂ O) BG(gehl, bicc, H ₂ O)
Iv_4	1.7 ± 0.1	665 ± 10	V4(ves, de, bicc, wo), V6(ves, de, wo, gehl, H ₂ O), BG(gehl, bicc, H ₂ O)

Experimentell ist es nicht durchführbar innerhalb eines Temperaturbereichs von 25°C und eines Druckbereichs von 0.5kbar die Lage dieser invarianten Punkte genauer zu bestimmen.

Der thermische Stabilitätsbereich von Mg-freiem Vesuvian weist damit eine wesentlich geringere Ausdehnung auf, als dies von OLESCH (1979) für Mg-haltige Vesuviane im Druckintervall von 0.2 bis 5kbar ermittelt wurde (zwischen ca 400°C - 950°C).

Die thermodynamischen Werte für Mg-freien Vesuvian wurden nach Glg (4) aus der reaktion (V7) ermittelt. In Abb. 9 ist $11.24RT \ln f_{H_2} + 11.24 \Delta G_{H_2O}^T + \Delta V_S(P-1)$ gegen T für die experimentell ermittelten P,T-Werte aufgetragen. Die resultierende Gerade zeigt die thermodynamische Konsistenz der ermittelten Gleichgewichtsdaten. Die daraus gewonnenen thermodynamischen Werte für Mg-freien Vesuvian lauten:

$$\begin{aligned}\Delta G_{f,298} &= - 17\,692.488 \pm 26.2 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta H_{f,298} &= - 18\,614.419 \pm 27.6 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta S_{f,298} &= - 3\,092.172 \pm 4.6 \text{ cal/mol-grad}\end{aligned}$$

Die nach Glg (3) errechnete Reaktionsenthalpie ΔH_P^T für die Reaktion (V7) beträgt 202.915 Kcal.

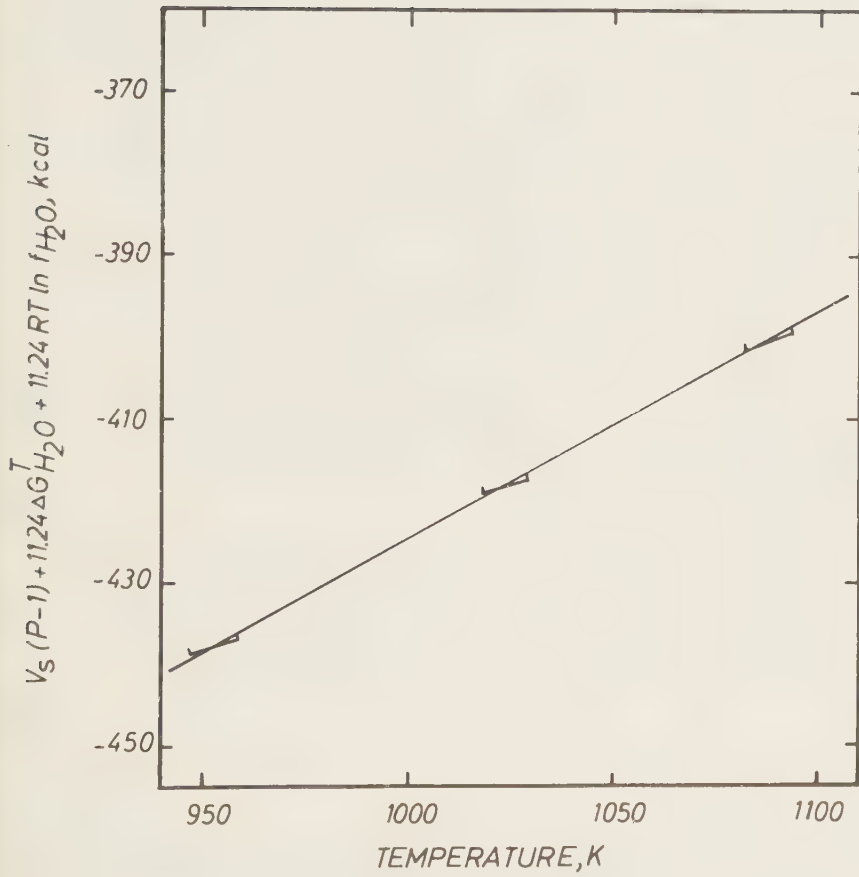


Abb. 9: $\Delta V_S(P-1) + 11.24\Delta G_{H_2O}^T + 11.24RT \ln f_{H_2O}$ gegen T aufgetragen für die Reaktion (V7):
 $\text{ves} \rightleftharpoons 1.8\text{gro}_{ss} + 18.25\text{gehl} + 17.2\text{wo} + 11.24\text{H}_2\text{O}$

V.1.3. Isobare T-X-Schnitte der Konode Hydrogrossular-Grossular - SiO_2 bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$ und 2kbar

Zur Klärung der Phasenbeziehung und der Ausdehnung des Grossular-Mischkristallfeldes wurden bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$ und 2kbar die isobaren T-X-Schnitte der Konode Hydrogrossular-Grossular- SiO_2 bearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgeführt und in Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt. Die Festlegung der Phasengrenzen im Mischkristallfeld erfolgt über die Bestimmung der Gitterkonstanten der koexistierenden Grossular_{ss}. Man sieht deutlich, daß Grossular und Hydrogrossular eine lückenlose Mischreihe bilden. Diese ist nicht isotherm-isobar, denn bei gegebener Temperatur und Druck wird nur ein bestimmter Teil der Mischreihe überdeckt. Dabei fördern hohe Temperaturen den Einbau von $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ -, tiefe Temperaturen den von $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ - Komponente. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu denen von SHOJI (1975). Von ihm wurde ein Solvus im Mischkristallfeld ermittelt, der nicht bestätigt werden konnte. Die Ursache dafür sind wohl zu kurze Reaktionszeiten, sodaß sich bei den von SHOJI (1975) verwendeten Gelen die Gleichgewichtsparagenesen nicht einstellen konnten.

Das Granatmischkristallfeld wird von einer Reihe univarianter Reaktionen begrenzt. Es sind dies beginnend auf der Hydrogrossular - reichen Seite die univariante Zerfallsreaktion von reinem Hydrogrossular (H). Dieser zerfällt bei $280^\circ\text{C}/2\text{kbar}$ und $303^\circ\text{C}/3\text{kbar}$. Mit steigender Temperatur folgen die Reaktionen:



Die Zusammensetzung der beteiligten Grossular_{ss} hängt sowohl vom Druck, als auch der Temperatur ab, wie die folgende Tabelle zeigt.

Reaktion	P[kbar]	T[°C]	Zusammensetzung des
			Grossular _{ss}
C1	2	405	gro ₅₁ hgro ₄₉
	3	440	gro ₄₂ hgro ₅₈
C2	2	470	gro ₇₇ hgro ₂₃
	3	500	gro ₆₇ hgro ₃₃

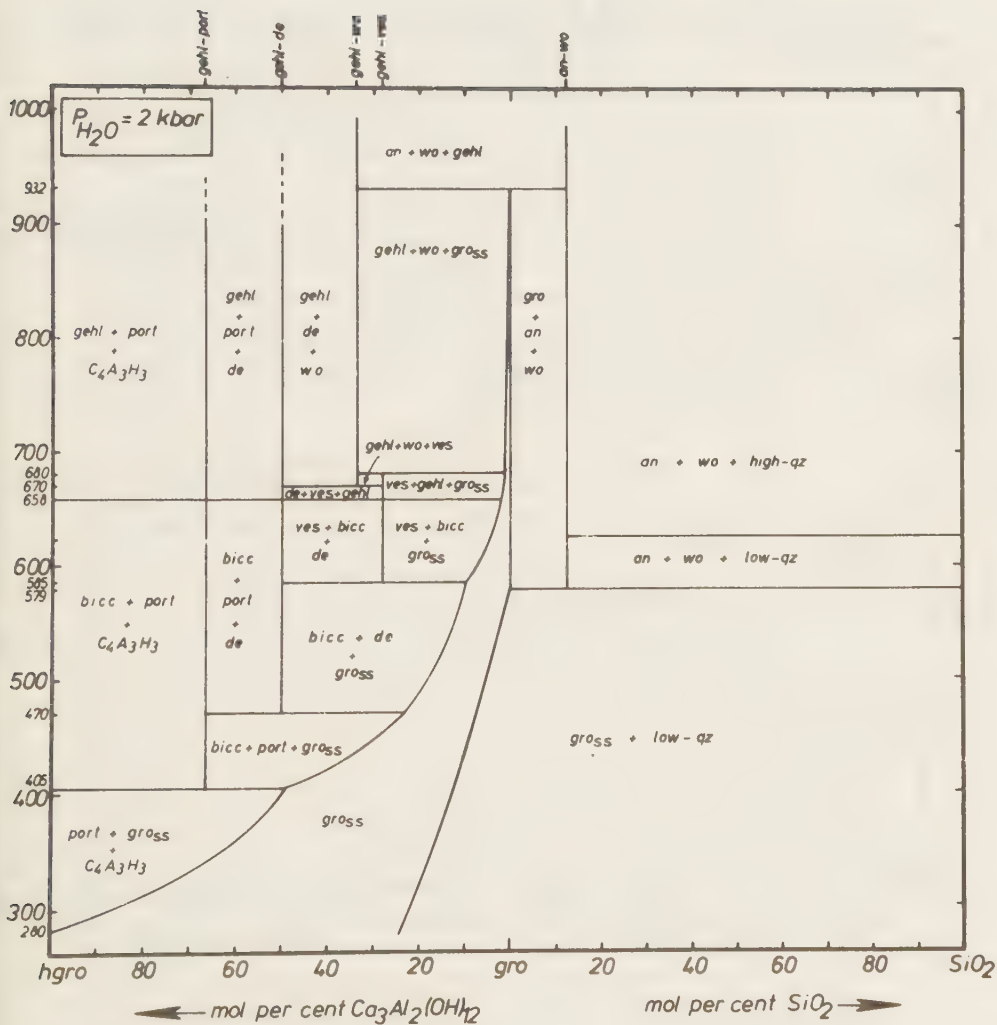


Abb. 10 Isobarer T-X-Schnitt der Konode Hydrogrossular-Grossular-SiO₂ bei $P_{H_2O} = 2$ kbar. Alle Phasen koexistieren mit einer H₂O-Gasphase (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

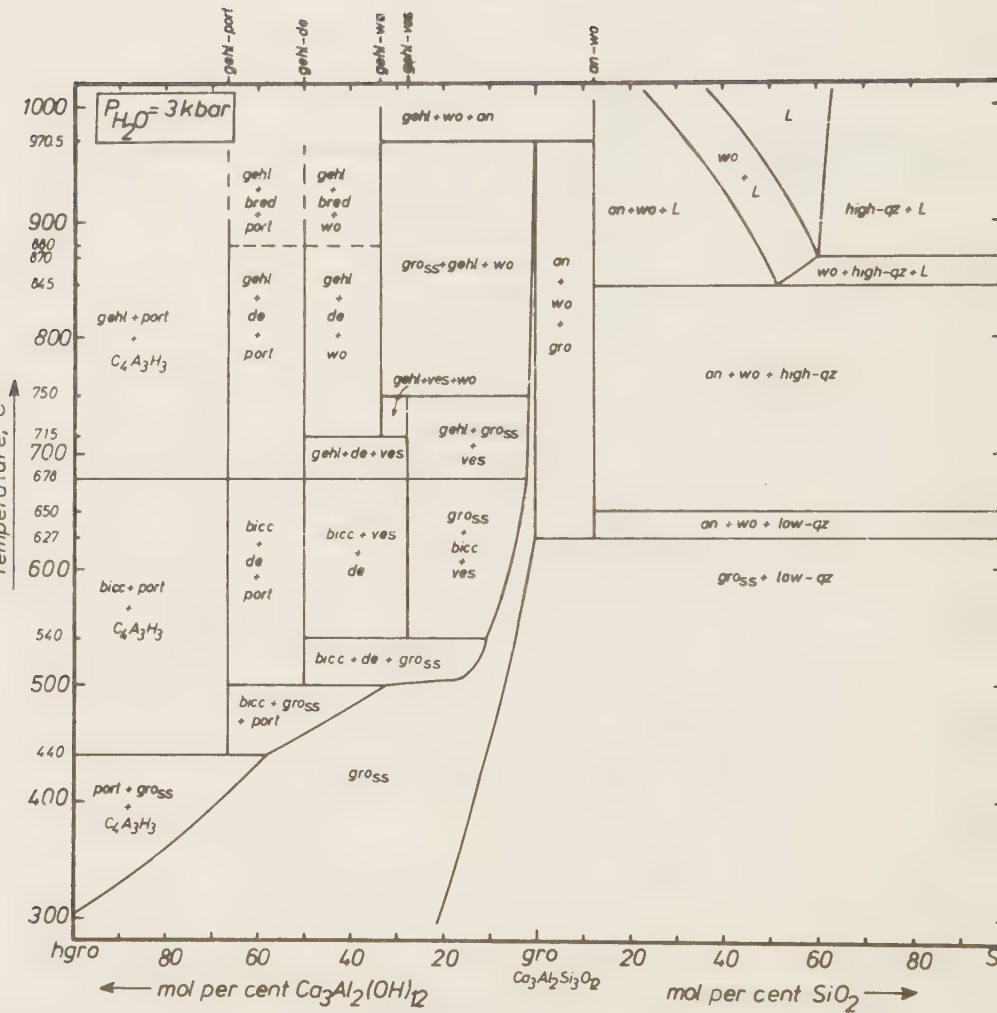


Abb. 11: Isobarer T-X-Schnitt der Konode Hydrogrossular-Grossular-SiO₂ bei $P_{H_2O} = 3 \text{ kbar}$. Die Ergebnisse für die Konode Grossular-SiO₂ wurden HUCKENHOLZ et al. (1975) entnommen. (Abkürzungen s. Tab. 1.1). Alle Phasen koexistieren mit einer H₂O-Gasphase.

Es folgt die Univariante Bildungsreaktion für Mg-freien Vesuvian (V2). Diese läuft bei 570°C/2kbar und 540°C/3kbar ab. Bei 2kbar koexistiert ein Grossular_{ss} mit der Zusammensetzung $\text{gro}_{96}\text{hgro}_4$, bei 3kbar $\text{gro}_{96}\text{hgro}_{11}$. Zu hohen Temperaturen wird das Mischkristallfeld begrenzt durch die Zerfallsreaktion von Grossular



Deren Verlauf von HUCKENHOLZ (1974) und HUCKENHOLZ et al. (1975) bestimmt und konnte im Rahmen dieser Arbeit bei 932°C/2kbar und 970°C/3kbar bestätigt werden. Selbst bei diesen hohen Temperaturen belegen die Gitterkonstanten des Granats eine geringe Hydrogrossularkomponente (< 1 Mol%). Auf der Grossularreichen Seite läuft bei tiefen Temperaturen folgende Reaktion ab.



Diese Reaktion wurde von HUCKENHOLZ (1974), HUCKENHOLZ et al. (1975) und HUCKENHOLZ et al. (1981) bearbeitet. Die Gitterkonstanten des koexistierenden Grossulars in diesen Arbeiten waren größer als 11.845 Å und belegen damit den Einbau einer Hydrogrossularkomponente. Reaktion (GQ) läuft bei 579°C/2kbar und 627°C/3kbar ab. Unterhalb dieser Reaktion wird das Mischkristallfeld begrenzt durch die divariante Grenzkurve der Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz. Dies bedeutet, daß trotz hoher Aktivitäten von SiO₂, in Anwesenheit einer H₂O-Gasphase, kein reiner Grossular mit Si = 3.0 in der Formeleinheit existiert. Diese steht in Einklang mit Beobachtungen von YODER (1950a); HUCKENHOLZ et al. (1975) und HSU (1980). Im Widerspruch dazu stehen die Ergebnisse von ROY & ROY (1962), die für dieses Feld die Paragenese Grossular_{ss} + Xonotlit + hexagonaler Anorthit fanden. Hexagonaler Anorthit ist in diesem Temperaturbereich eine metastabile Phase und damit stellt diese Paragenese nicht die Gleichgewichtsbedingungen dar. Die Ursache kann in zu kurzer Reaktionszeit und in der Wahl der Ausgangszusammensetzungen liegen. Wie von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) beschrieben, spielt die Ausgangsmischung und die Zeit eine entscheidende Rolle für die Kinetik der Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz. Der Gehalt von Ca₃Al₂(OH)₁₂-Komponente in Grossular_{ss}, der mit Quarz koexistiert, ist für Temperaturen < 550°C praktisch der Gleiche bei P_{H₂O} = 2kbar und 3kbar, annähernd 4.5 Mol%.

Die Phasenbeziehungen entlang der Konode Grossular - SiO_2 wurden HUCKENHOLZ et al. (1975) entnommen.

V.1.4. Isobar - isotherme Schnitte des Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$.

Zur Veranschaulichung der Phasenbeziehungen von Hydrogrossular-Grossular-Mischkristallen im CASH wurden für $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$ isobar-isotherme Schnitte angefertigt. Diese Schnitte sind auf die Fläche $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ projiziert. Alle dort aufgeführten Phasen koexistieren mit einer Gasphase, im wesentlichen H_2O . Im Nachfolgenden werden im Einzelnen in Zusammenhang mit dem isobaren T-X-Schnitt der Konode Hydrogrossular-Grossular- SiO_2 (Abb. 11) die Paragenesen in dem Temperaturintervall von 800°C bis 300°C besprochen.

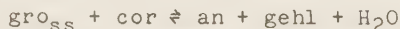
1. $830^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ (Abb. 12)

Bei dieser Temperatur ist der Subsolidus-Bereich des Systems erreicht, da die erste Schmelze bei $845^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ auftritt. (LINDHUBER, 1977). Die stabilen Konoden sind Anorthit - Hochquarz und Grossular_{ss}-Korund, da nach HUCKENHOLZ et al. (1975) folgende Reaktionen abgelaufen sind:

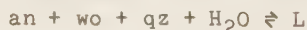
bei $970.5^\circ\text{C}/3\text{kbar}$



bei $852^\circ\text{C}/3\text{kbar}$



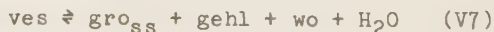
bei $860^\circ\text{C}/3\text{kbar}$



Das Mischkristallfeld der Grossular_{ss} hat eine Ausdehnung von $\text{gro}_{99}\text{hgro}_1$ bis gro_{100} .

2. $740^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ (Abb. 13)

Als neue Phase tritt Mg-freier Vesuvian auf, da die Zerfallsreaktion (V7)



unterschritten wurde. Die Reaktionstemperatur beträgt $750^\circ\text{C}/3\text{kbar}$. Der koexistierende Grossular_{ss} besitzt maximal 1.5 Mol% Hydrogrossularkomponente.

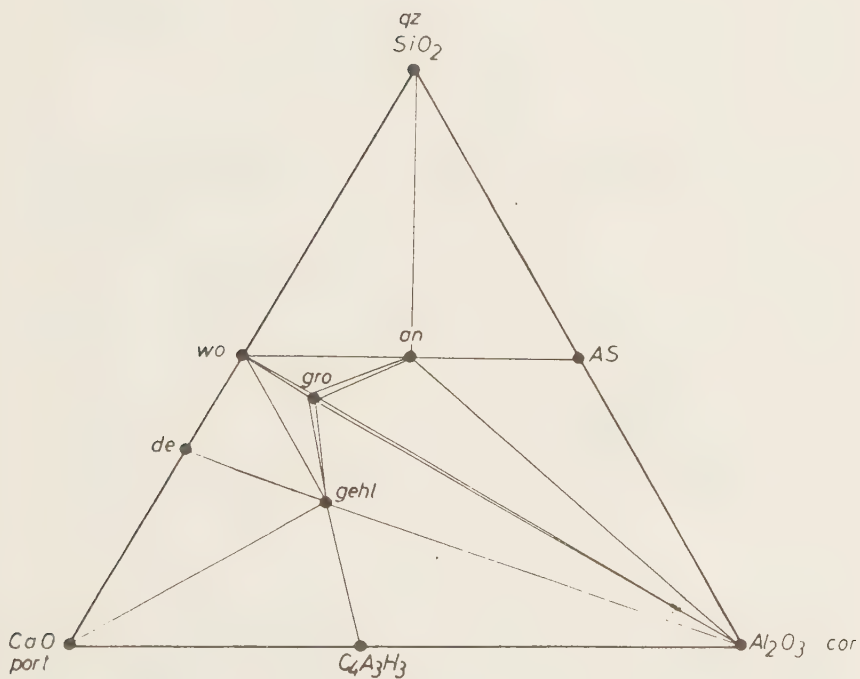


Abb. 12: Isobar-isothermer Schnitt des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $800^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, projiziert auf die Fläche $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O -Gasphase (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

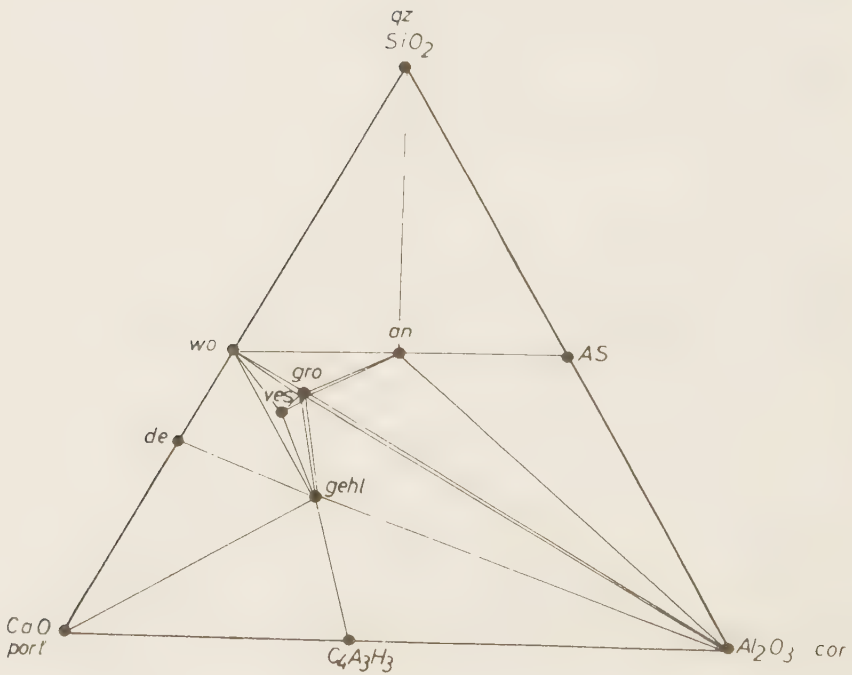
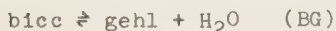


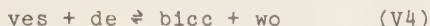
Abb. 13: Isobar-isothermer Schnitt des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $740^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, projiziert auf die Fläche $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O -Gasphase (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

3. 600°C/3kbar (Abb. 14)

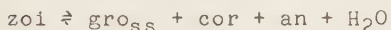
Bei 600°C/3kbar (HUCKENHOLZ, 1977; GUPTA & CHATTERJEE, 1978) ist Gehlenit + H₂O nicht mehr stabil, da die univariante Reaktion (BG) stattgefunden hat:



Die Reaktion (V6) lautet dann:



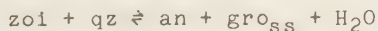
Nach YODER (1950b) findet die Inversion Hochquarz $\rightleftharpoons$ Tiefquarz bei 650°C/3kbar statt. Die Konode Anorthit - Wollastonit ist nach Ablaufen der Reaktion (GC) bei 627°C/3kbar (HUCKENHOLZ et al., 1975) instabil. Die stabile Konode ist Tiefquarz-Grossular_{ss}. Der koexistierende Mischkristall hat die Zusammensetzung gro₉₈hgro₂. Der Mischkristallbereich des Granats reicht von gro₉₈hgro₂ bis gro₉₆hgro₄. Als neue Phase tritt ab 625°C/3kbar Zoisit gemäß folgender Reaktion auf (NEWTON, 1965; BOETTCHER, 1970):



Dadurch werden die Konoden Zoisit-Anorthit, Zoisit-Korund und Zoisit-Grossular_{ss} stabil.

4. 480°C/3kbar (Abb. 15)

Bei dieser Temperatur ist Mg-freier Vesuvian nicht mehr stabil, da bei 540°C/3kbar die Bildungsreaktion (V2) abläuft. Die Konode Grossular_{ss}-Portlandit wurde zugunsten der Konode Bicchulit-Dellaït stabil, nachdem bei 500°C/3kbar Reaktion (C2) abgelaufen ist. Der koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung gro₆₇hgro₃₃. Ab 550°C/3kbar ist die Konode Zoisit-Quarz stabil (NEWTON, 1966; BOETTCHER, 1970), nachdem folgende Reaktion stattgefunden hat:



Margarit ist unterhalb 527°C/3kbar stabil (CHATTERJEE, 1974) nach der univarianten Reaktion:

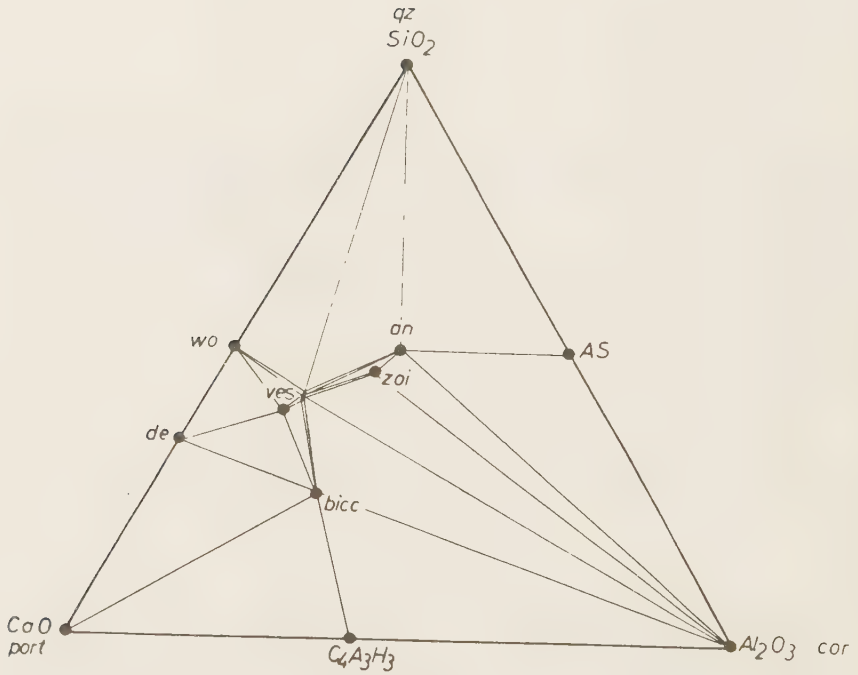
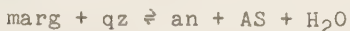


Abb. 14: Isobar-isothermer Schnitt des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $600^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, projiziert auf die Fläche $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O -Gasphase (Abkürzungen s. Tab. 1.1).



Anstatt der Konode Anorthit-Andalusit wird bei 486°C/3kbar die Konode Margarit-Quarz geschlossen (STORRE & NITSCH, 1974). Die dazugehörige univariante Reaktion lautet:



Ab 497°C/3kbar tritt Pyrophyllit auf (WINKLER, 1967, S. 165) und reißt die Konode AS-Quarz gemäß folgender Reaktion auf:



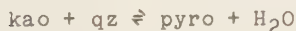
Das Granatmischkristallfeld hat eine Ausdehnung von $\text{gro}_{92}\text{-hg}_{10}$ bis $\text{gro}_{60}\text{hg}_{40}$.

5. 300°C/3kbar (Abb. 16)

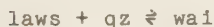
Bei 300°C/3kbar ist zu Gunsten der Konode Biechulit-Portlandit die Konode Grossular_{ss}-C₄A₃H₃ stabil, nachdem bei 440°C-/3kbar Reaktion (Cl) abgelaufen ist. Das Granatfeld erstreckt sich nun von $\text{gro}_{79}\text{hg}_{21}$ bis $\text{gro}_{10}\text{hg}_{90}$, da nach dem Ablaufen von Reaktion (H) bei 303°C/3kbar reiner Hydrogrossular stabil ist. Ab 403°C/3kbar tritt Prehnit nach folgender univarianter Reaktion auf (LIOU, 1971a).



Als weitere Phase erscheint ab 393°C/3kbar Kaolinit (WINKLER, 1967, S. 174), bedingt durch das Instabilwerden von Pyrophyllit gemäß folgender univarianter Reaktion auf der Randkonode des CASH-Systems.



Nach LIOU (1971b) wird bei 385°C/3kbar Wairakit nach der univarianten Reaktion



stabil, da oberhalb 360°C/3kbar Lawsonit gemäß folgender Reaktion (NEWTON & KENNEDY, 1963)

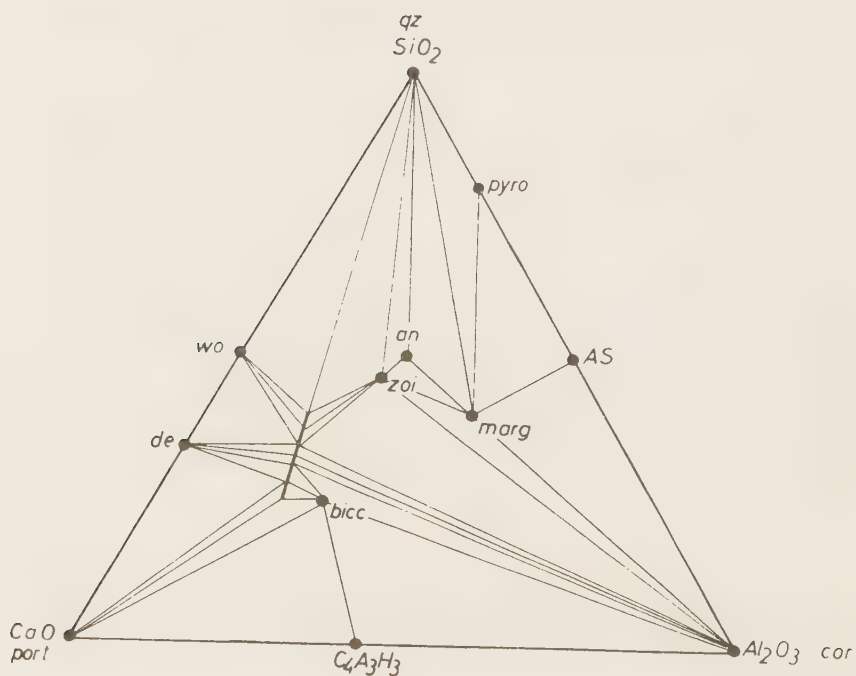
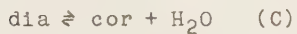


Abb. 15: Isobar-isothermer Schnitt des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $480^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, projiziert auf die Fläche $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O -Gasphase (Abkürzungen s. Tab. 1.1).



erscheint. Ab 409°C/3kbar tritt an die Stelle von Korund Diaspor (HAAS, 1972), nachdem die univariante Reaktion (C)



auf der Randkonode des CASH-Systems stattgefunden hat.

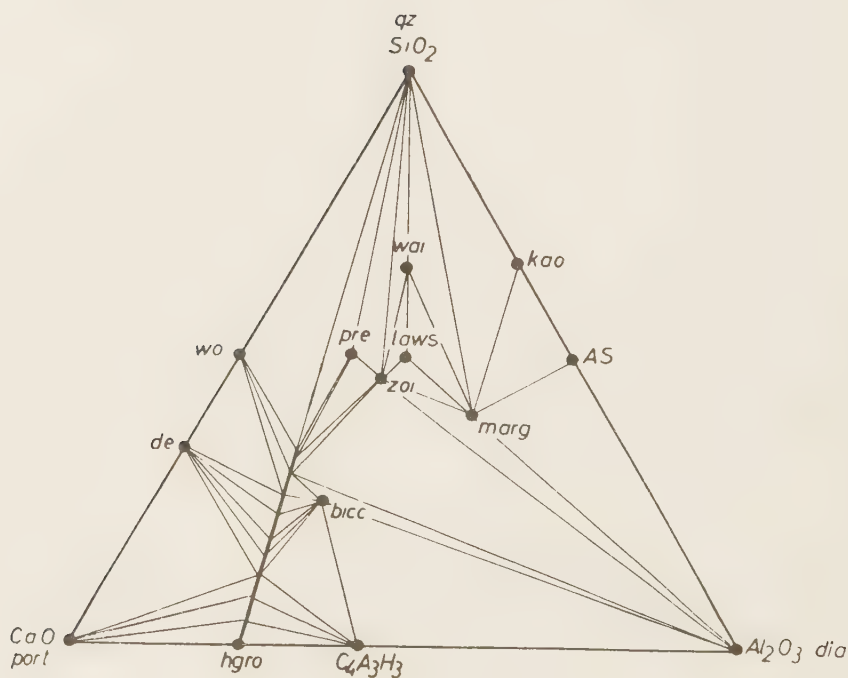
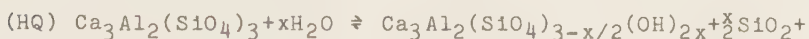


Abb. 16: Isobar-isothermer Schnitt des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $300^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, projiziert auf die Fläche $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O -Gasphase (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

V.1.5. Stabilität der Paragenese Grossular_{ss} + Quarz + H₂O

Wie aus der Abb. 10 und 11 hervorgeht ist reiner Grossular bei Temperaturen unterhalb der Reaktion (GQ) $\text{gro}_{ss} + \text{qz} \rightleftharpoons \text{an} + \text{wo} + \text{V}$ nicht stabil. Denn bei diesen Temperaturen tritt an die Stelle von reinem Grossular die Paragenese Grossular_{ss} + Quarz. Dies entspricht einer Austauschreaktion, in der (SiO₄)-Tetraeder im Grossular durch (O₄H₄)-Tetraeder ersetzt werden unter Freisetzung von SiO₂ (Quarz). Diese Reaktion, $\text{gro} + \text{H}_2\text{O} = \text{hgro} + \text{qz}$, kann wie folgt formuliert werden



und ist für $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{ kbar}$ in Abb. 17 dargestellt. Dabei liegt das Gleichgewicht für tiefe Temperaturen auf der rechten Seite, für hohe Temperaturen auf der linken Seite der Gleichung. Die Grenzkurve der Koexistenz Grossular_{ss} + Quarz + H₂O durchläuft bei 2 und 3 kbar folgende Werte:

T[°C]	Grossular _{ss} bei 2kbar	Grossular _{ss} bei 3kbar
300	gro ₇₈ hgro ₂₂	gro ₇₉ hgro ₂₁
350	gro ₈₂ hgro ₁₈	gro _{82.5} hgro _{17.5}
400	gro ₈₆ hgro ₁₄	gro ₈₆ hgro ₁₄
450	gro ₉₀ hgro ₁₀	gro ₈₉ hgro ₁₁
500	gro ₉₄ hgro ₆	gro ₉₃ hgro ₇
550	gro ₉₇ hgro ₃	gro ₉₆ hgro ₄
600		gro _{98.5} hgro _{1.5}

Man sieht deutlich, daß innerhalb der Fehlergrenzen (± 2 Mol%) im Bereich von 300°C - 550°C diese Reaktion bei 2 und 3 kbar die selben Werte, für den Grenzmischkristall zeigen. Nur bei Annäherung an die Reaktionstemperatur von Reaktion (GQ) weisen die Kurven unterschiedliche Steigungen bei 2 und 3 kbar auf.

Dieses Austauschgleichgewicht bedeutet, daß bei tieferen Temperaturen reiner Grossular in Anwesenheit einer H₂O-Gasphase nicht stabil ist, dies gilt sowohl für das Experiment, wie für die Natur.

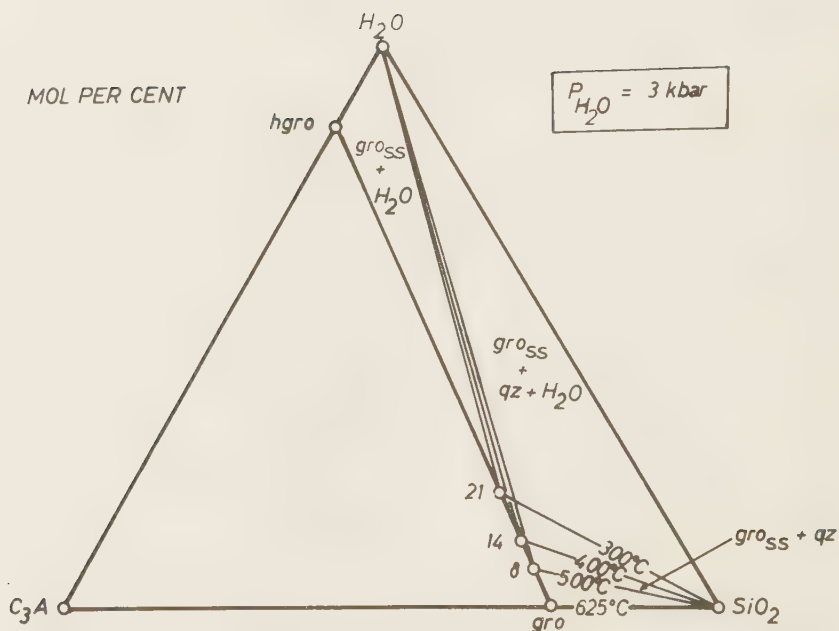


Abb. 17: Darstellung der Reaktion (HQ):
 $gro + H_2O \rightleftharpoons hgro + qz$
 bei $P_{H_2O} = 3 \text{ kbar}$
 Abkürzungen s. Tab. 1.1)

Bisher umstritten ist das Ausmaß des Einbaus von Hydrogrossular-Komponente in Grossular bei tiefen Temperaturen. Wie von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) gezeigt, hängt dies sehr stark vom verwendeten Ausgangsmaterial im Experiment, von der Zeit und auch unter bestimmten Umständen vom Druck ab. Die Kinetik ist sehr träge, wenn "Hochtemperatur"-Grossulare bei tiefen Temperaturen hydratisiert werden. Als beschleunigender Faktor wirkt sich der Druck aus. Aus diesem Grund wurden die Experimente mit verschiedenen Ausgangsmaterialien durchgeführt, um die stabilen Gleichgewichtsbedingungen für die Austauschreaktion (HQ) zu ermitteln. Die Experimente wurden "reversed" durchgeführt, dies bedeutet, daß bei tiefen Temperaturen die Hochtemperaturparagenesen als Keime eingesetzt werden und umgekehrt, um sich so der Reaktionskurve von beiden Seiten zu nähern. Um die Kinetik bei tiefen Temperaturen zu beschleunigen, werden die Versuche innerhalb der Versuchszeit mehrmals fein gemahlen. Mit folgenden Kristallinen Ausgangsmischungen wurden die Experimente durchgeführt:

Grossular + Quarz + H_2O (80 Gew%gro + 20 Gew%qz)

Grossular + Quarz + Anorthit + Wollastonit + Gehlenit + H_2O
($\hat{=}$ 80 Gew%gro + 20 Gew%qz)

Anorthit + Wollastonit + Gehlenit + H_2O ($\hat{=}$ gro)

Grossular_{ss} + Quarz + H_2O

Grossular_{ss} + H_2O

Diese Versuchsdurchführung sollte vermeiden, daß metastabile Gleichgewichte ermittelt wurden. Zur Überprüfung der Druckunabhängigkeit der Austauschreaktion wurden die Experimente zwischen $P_{H_2O} = 1$ und 7 kbar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 aufgeführt und in den Abb. 18 und 19 dargestellt. Dabei zeigt Abb. 18 den Verlauf der Grenzkurve der Austauschreaktion zwischen 1 und 7 kbar. Es ist deutlich zu sehen, daß bis ca. 550°C die Grenzkurven für diese Drucke zusammenfallen, und daraus die Druckunabhängigkeit der Austauschreaktion (HQ) demonstriert. In Abb. 19 sind der Verlauf der Isoplethen von Grossular_{ss} dargestellt, der mit Quarz koexistiert. Es ist deutlich die geringe Druckunabhängigkeit der Isoplethen zu erkennen. Für Hydrogrossular-Gehalte < 5 Mol% im Grossular_{ss} knicken die Isoplethen in der Nähe der Reaktionskurve (GQ) ab, und nähern sich tangential der Kurve (GQ) und die T-X-Kurven der Reaktion (HQ) $gro + H_2O \rightleftharpoons hgro + qz$ schneiden die univariante Kurve (GQ) $gro_{ss} + qz \rightleftharpoons an + wo + V$.

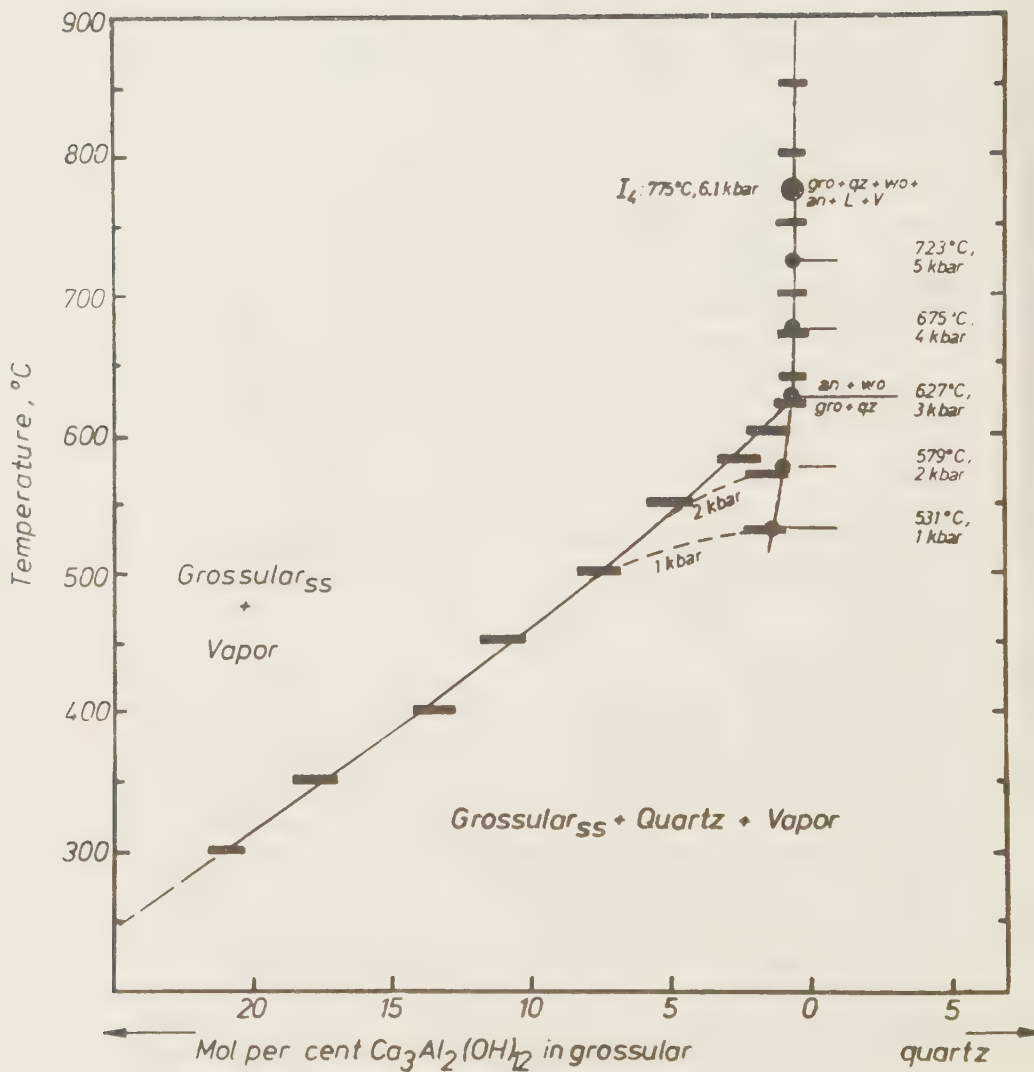


Abb. 18: Polybare T-X_{hgro}-Kurve der Austauschreaktion (HQ)
 $\text{gro} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hgro} + \text{SiO}_2$ zwischen $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ bis 7 kbar

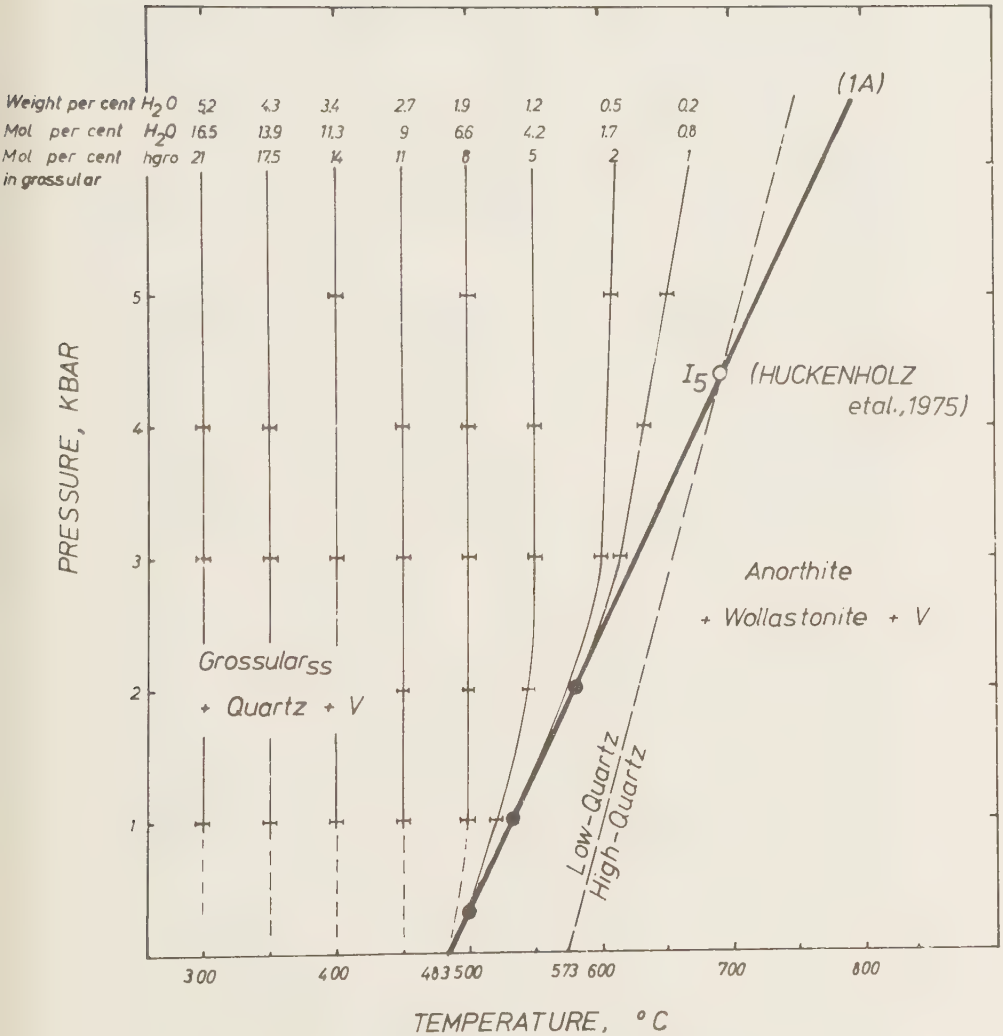


Abb. 19: Isoplethen der Austauschreaktion $(HQ) \text{ gro} + H_2O \rightleftharpoons \text{hgro} + \text{qz}$ in der P-T-Ebene. Kurve (1A) entspricht (GQ) und wurde HUCKENHOLZ et al. (1975) entnommen.

Phasentheoretisch verhält sich dieser Schnittpunkt indifferent, da bei festgelegten P-T-X-Bedingungen nur 5 Phasen im Gleichgewicht stehen: ein $\text{gro}_{\text{ss}} + \text{qz} + \text{an} + \text{wo} + \text{H}_2\text{O}$. Denn im 4-Stoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ müssen bei invarianten Bedingungen 6 Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Koexistenz eines $\text{Grossular}_{\text{ss}}$ an der Reaktion (GQ) belegen auch die Gitterkonstanten der Grossulare, die von HUCKENHOLZ et al. (1975) gemessen wurden. In Abb. 18 bewirkt diese Koexistenz ein Abbiegen der Lage der Reaktionskurve (GQ) in der P-T-Ebene bei tiefen Temperaturen.

Wie von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) diskutiert, stehen diese Ergebnisse im Widerspruch zu denen von PISTORIUS & KENNEDY (1960) die wesentlich höhere Gehalte an Hydrogrossular-Komponente für den Grenzmischkristall ermitteln. Die Ursache liegt zum Einen in den verwendeten Gläsern. Zum Anderen wurden die Experimente in einer "simple squeezer"-Apparatur durchgeführt. Dies und vor allem die sehr kurzen Reaktionszeiten ließen hier die Gleichgewichtsbedingungen nicht erreichen. Die Ergebnisse stehen auch nicht im Einklang mit HSU (1980), der die Persistenz von reinem Grossular bei Temperaturen kleiner $420^\circ\text{C}/2\text{kbar}$ bei 300 Tagen beschreibt. Die Ursache mag in der sehr trägen Kinetik der Austauschreaktion liegen, wenn wasserfreier Grossular tiefen Temperaturen ausgesetzt ist. Dies gilt vor allem für niedrige Drucke, da der Druck die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (HUCKENHOLZ & FEHR, 1982). HSU (1980) führte auch Experimente in einer $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gasphase durch. Die Zusammensetzung der $\text{Grossular}_{\text{ss}}$ die mit Quarz koexistieren, zeigen Übereinstimmung mit den hier erzielten Ergebnissen. Dies liegt an der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit wenn CO_2 in der Gasphase vorhanden ist (s. Kapitel V.2.2).

SCHIFFMAN & LIOU (1980) berichten von der Existenz von wasserfreien Grossular bei tiefen Temperaturen, wobei sie die Paragenese $\text{Grossular}_{\text{ss}} + \text{Quarz}$ als metastabil bezeichnen. Bei ihnen tritt Grossular zusammen mit Clinozoisit, Quarz und Chlorit als Zerfallsprodukt vom Mg-Al-Pumpellyit auf. Allerdings werden von diesen Autoren keine Gitterkonstanten für den Granat in der Zerfallsparagenese angegeben, die dies belegen könnten.

Auf Grund der hier ermittelten Druckabhängigkeit der Austauschreaktion (HQ) kann die Paragenese $\text{Grossular}_{\text{ss}} + \text{Quarz}$ als Geothermometer verwendet werden.

V.1.6. Das petrogenetische Netz mit koexistierenden Grossular_{ss} im CASH-System

Von BOETTCHER (1970); HUCKENHOLZ et al. (1975); CHATTERJEE (1976) und PERKINS et al. (1980) wurden auf Grund von Experimenten oder thermodynamischen Berechnungen zusammenfassend alle Reaktionen im CASH-System in Form eines petrogenetischen Netzes dargestellt. Die Stabilität von Grossular in Gegenwart einer H₂O-Gasphase in Reaktionen, an denen Grossular beteiligt ist, wird bestimmt durch die Existenz von Grossular-Hydrogrossular-Mischkristallen. Der Gehalt an Hydrogrossularkomponente in Gegenwart von H₂O und Quarz ist eine Funktion der Temperatur. Tritt Quarz in diesen Reaktionen auf, so wird die Zusammensetzung der Grossular_{ss} durch SiO₂ gepuffert, gemäß der Austauschreaktion (HQ). Wie in Abb. 19 dargestellt, existieren unterhalb der Reaktionstemperatur von (GQ) eine Schar von Isoplethen von Grossular_{ss}, der mit Quarz koexistiert. Dies bedeutet für alle Reaktionen an denen Grossular und Quarz in diesem Temperaturbereich beteiligt sind, daß es sich hier um Grossular_{ss} handelt. Solche Reaktionen sind neben (GQ) und (HQ)



Reaktion (P) wurde von LIOU (1971a) bearbeitet, (ZQ) von NEWTON (1966) und BOETTCHER (1970). Diese Autoren geben nach Versuchsende keine Gitterkonstanten oder Analysen für die an der Reaktion beteiligten Granate an, die die Existenz eines Grossular_{ss} bestätigen. Thermodynamisch lassen sich jedoch Belege finden, die für die Koexistenz eines Grossular_{ss} mit den mit den anderen Reaktionspartnern sprechen. Für die Reaktion (P) wurden von HELGESON et al. (1978) große Diskrepanzen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Gleichgewichtsbedingungen gefunden, wobei diese Autoren mit Werten für reinen Grossular rechneten. Dabei stimmten die über die CLAUSIUS - CLAPEYRON-Beziehung berechneten Druck- und Temperaturwerte für das Gleichgewicht nicht überein, da die experimentell ermittelten Werte bei höheren Temperaturen lagen. Diese Diskrepanz konnte von PERKINS et al. (1980) auch nicht mit dem unterschiedlichen Verhalten von geordneten und fehlgeordneten Prehnit erklärt werden. Reaktion (P) findet bei Temperaturen um die 400°C statt, bei dem ein Grossular_{ss} mit 14 Mol/% Hydrogrossularkomponente mit Quarz koexistiert.

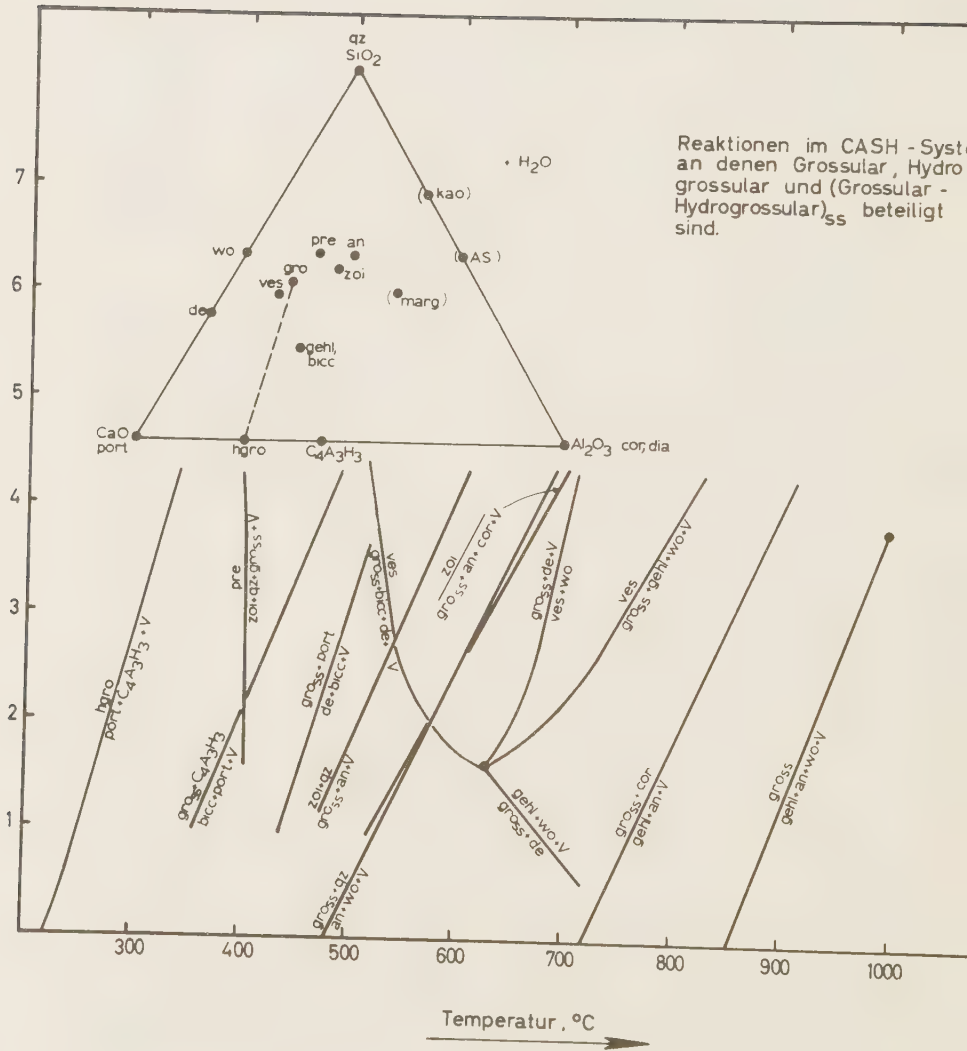
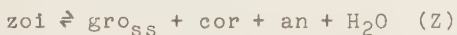
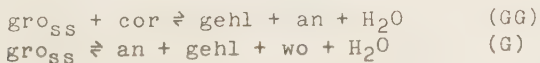


Abb. 20: P-T-Projektion aller Reaktionen im System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, an denen Grossular_{ss} beteiligt sind (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

Da die genauen Ansatzpunkte der Konoden Grossular_{ss}-Prehnit und Grossular_{ss}-Zoisit nicht bekannt sind, stellt der Wert von 14 Mol % Hydrogrossular den Minimalwert für die Zusammensetzung des Grossular_{ss} bezüglich dem H₂O-Gehalt dar. Da ΔS_f^{ST} und V des Mischkristalls größer sind als die Werte für reinen Grossular und auch weniger Mole H₂O an Reaktion (P) beteiligt sind, führt dies zu einer starken Änderung des Differentialquotienten dS_r/dV_r und treibt damit die Gleichgewichtstemperaturen zu höheren Werten. Eine erste Abschätzung von dS_r/dV_r (bzw. dP/dT) unter Berücksichtigung einer Ca₃Al₂(OH)₁₂-Komponente im Grossular führt zu einer besseren Übereinstimmung zwischen berechneter und bestimmter Gleichgewichtsbedingung. Nicht erklärbare Diskrepanzen zwischen berechneter und experimentell bestimmter Steigung wurden von den obigen Autoren für die Reaktion (ZQ) beobachtet, wenn mit Werten für reinen Grossular gerechnet wurden. Zieht man jedoch wie bei Reaktion (P) eine Hydrogrossularkomponente in dem koexistierenden Grossular in Betracht, so führt eine erste Abschätzung von dS_r/dV_r zu höheren Temperaturwerten, die einen besseren Einklang zwischen experimentell bestimmten und berechneten Gleichgewichtsbedingungen herstellt. Von NEWTON (1965) und BOETTCHER (1970) wurde die Reaktion (Z) bestimmt.



Aus den bereits angeführten Gründen ist aber kein reiner Grossular in diesem Temperaturbereich stabil. Beide Autoren führen keine Angaben über den koexistierenden Grossular nach Versuchsende an, durch die man auf den H₂O-Gehalt im Granat schließen könnte. Die Gleichgewichtsbedingungen für Reaktion (Z) fallen fast mit denen für Reaktion (GQ) zusammen. Dies bedeutet, daß der Einbau von Hydrogrossular-komponenten Werte von 5 Mol % für Temperaturen > 500°C nicht überschreitet. Die von HUCKENHOLZ et al. (1975) bestimmten Reaktionen (GG) und (G) sind durch die Existenz von Grossular_{ss} zu formulieren:



Die Hydrogrossularkomponente in Grossular liegt bei den Temperaturwerten für Reaktion (GC) $\leq$ 1-2 Mol%, für Reaktion (G) < 1 Mol%. Dies belegen auch die Gitterkonstanten von

Grossular, die nach Angaben obiger Autoren leicht erhöht sind.

Zusammen mit den Reaktionen (H) (Kap. V.1.1), (V1) - (V8) (Kap. V.1.2.), (C1) und (C2) (Kap. V.1.3.) ergibt sich ein petrogenetisches Netz für alle Reaktionen im CASH, an denen Grossular_{ss} beteiligt sind. Diese sind in Abb. 20 in einer P-T-Projektion dargestellt. Zur Vereinfachung wurde auf die Darstellung der Isoplethen der Reaktion (HQ) verzichtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Grossular + H₂O bei tiefen Temperaturen nicht stabil ist und entsprechend der Austauschreaktion (HQ) $\text{gro} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hgro} + \text{qz}$ in einen, von der Temperatur abhängigen Mischkristall von Hydrogrossular-Grossular + Quarz (+H₂O) disproportioniert. Wenn Quarz in der Paragenese koexistiert, läßt sich (unabhängig vom Druck) die Equilibrationstemperatur nach folgender Gleichung berechnen (HUCKENHOLZ & FEHR, 1982):

$$T[^\circ\text{C}] = 623.2 - 14.988 X_{\text{hgro}} - 0.017 \cdot X_{\text{hgro}}^2 \pm 10$$

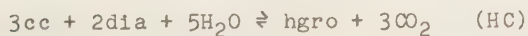
(X_{hgro} in Mol%)

Die Einbeziehung eines koexistierenden Grossular_{ss} führt zu einer besseren Übereinstimmung von thermodynamisch und experimentell ermittelten Gleichgewichtsbedingungen für Reaktionen bei tiefen Temperaturen.

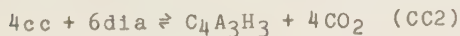
V.2. Das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

V.2.1. Isobare T-X-Schnitte der Konode Hydrogrossular-Grossular - SiO_2 bei $P_f = 2$ und 3kbar, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$

Schon sehr kleine X_{CO_2} in der $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gasphase haben einen starken Einfluß auf die Stabilitätsbeziehungen entlang der Konode Hydrogrossular-Grossular-Quarz. Grund dafür ist das sensitive Verhalten von Mg-freien Vesuvian, Portlandit, Dellait und $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ bei Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase, und die Gegenwart einer binären Gasphase wirkt sich nachhaltig auf die Stabilitäten dieser Minerale aus. Da Grossular_{ss} in der Natur in Paragenesen auftreten, die sich im Gleichgewicht mit einer H_2O -reichen Gasphase bildeten, wurden isobare T-X-Schnitte der Konode Hydrogrossular-Grossular- SiO_2 bei $P_f = 2$ und 3kbar, mit einem konstanten $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ erarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 aufgeführt und in den Abb. 21 und 22 dargestellt. Der Fehler des ermittelten X_{CO_2} beträgt ± 0.01 . Die Festlegung der Phasengrenzen im Mischkristallfeld erfolgt über die Bestimmung der Gitterkonstanten der koexistierenden Grossular_{ss}. Nicht berücksichtigt wurde dabei ein möglicher Einbau von CO_2 in den Mischkristall. Es zeigt sich, daß auch bei einem $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ in der Gasphase eine lückenlose Mischbarkeit zwischen Grossular und Hydrogrossular existiert. Diese ist aber nicht isobar-isotherm, sondern hohe Temperaturen fördern den Einbau von Grossular, tiefe den von Hydrogrossular. Das Mischkristallfeld wird von einer Reihe di- und trivarianter Reaktionen begrenzt. Es sind dies beginnend auf der Si-armen Seite, die Zerfallsreaktion von reinem Hydrogrossular. Diese lautet bei Anwesenheit einer binären Gasphase, da $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ bei $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ und tiefen Temperaturen nicht stabil ist (s. Kap. V.2.3.).



Die ermittelten Reaktionstemperaturen sind $300 \pm 10^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ und $278 \pm 10^\circ\text{C}/2\text{kbar}$ bei einem $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$. Ab $360 \pm 10^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ und $330 \pm 20^\circ\text{C}/2\text{kbar}$ für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ wird $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ stabil gemäß Reaktion (CC2).



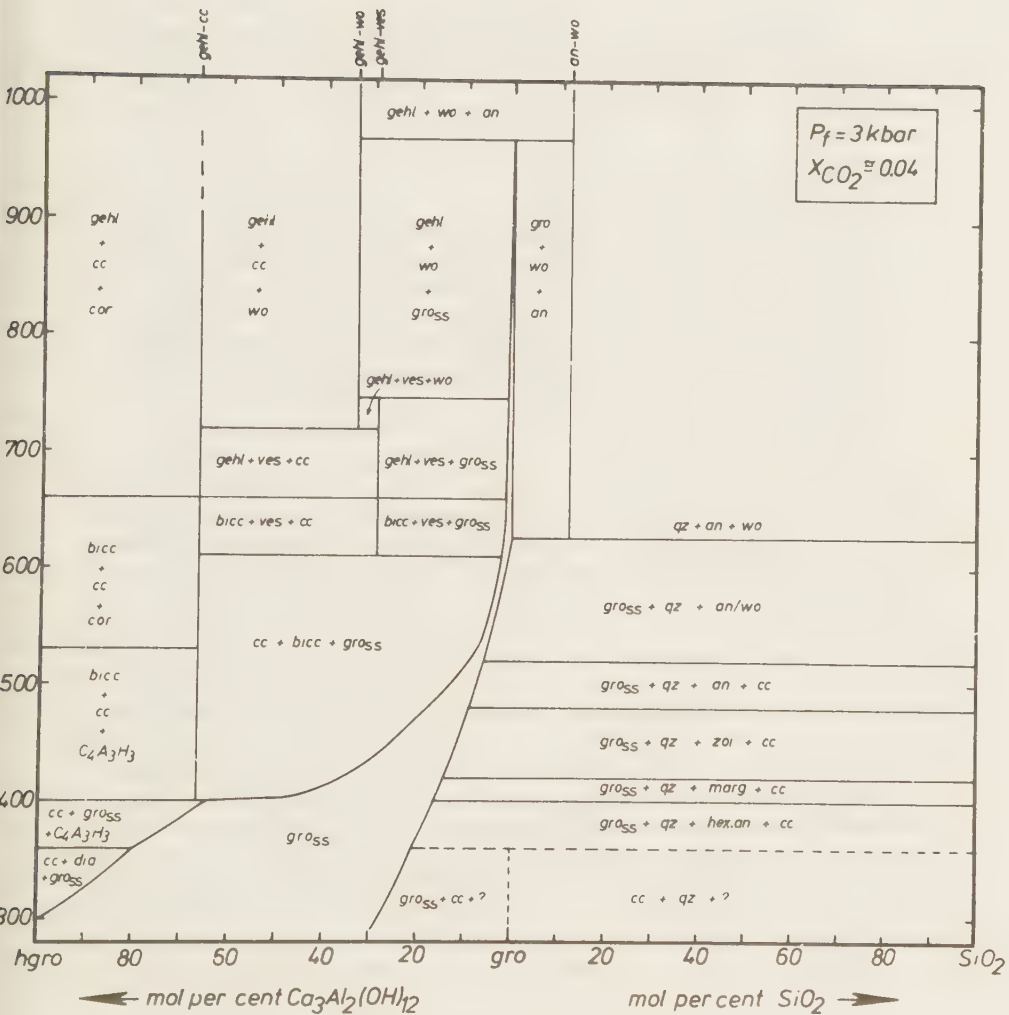
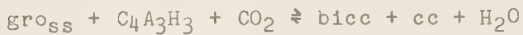


Abb. 22: Isobarer T-X-Schnitt der Konode Hydrogrossular - Grossular - SiO_2 bei $P_f = 3 \text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ (Abkürzungen s. Tab. 1.1). Alle Phasen koexistieren mit einer $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gasphase.

Bei 400°C/3kbar und 410°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ wird die Konode Bicchulit-Calcit zugunsten der Konode Grossular_{ss}-C₄A₃H₃ stabil gemäß folgender Reaktion.



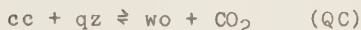
Diese Reaktion entspricht (C1) in einer reinen H₂O-Gasphase, bei der Calcit durch Portlandit ersetzt wird. Der koexistierende Grossular_{ss} hat bei 3kbar die Zusammensetzung gro₃₆hgro₆₄, bei 2kbar gro₄₅hgro₅₅.

Ein Pendant zur Reaktion (C2) existiert bei $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ nicht, da Dellait bei diesen Bedingungen nicht stabil ist. Bei 530 ± 10°C/3kbar und 500 ± 20°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ wird C₄A₃H₃ + CO₂ instabil gemäß Reaktion (CC1). Die stabile Paragenese ist Calcit + Korund.

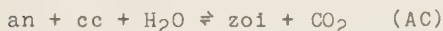
Da Dellait nicht mehr stabil ist, existiert ein ausgedehntes Feld für die Paragene Calcit + Grossular_{ss} + Bicchulit. Diese Phasenassoziation reagiert zu Mg-freiem Vesuvian in Anwesenheit einer H₂O-CO₂-Gasphase, gemäß Reaktion (VC7). Die ermittelten Reaktionstemperaturen sind 610 ± 10°C/3kbar und 610 ± 20°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$. Der koexistierende Grossular_{ss} hat bei 3kbar die Zusammensetzung gro₉₇hgro₃, bei 2kbar gro₉₆hgro₄. Reaktion (BG) ist bei 670°C/3kbar und 650°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ abgelaufen und Gehlenit ist stabil. Bei 720 ± 10°C/3kbar und 670 ± 10°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ wird die Konode Mg-freier Vesuvian-Calcit zugunsten der Konode Gehlenit-Wollastonit instabil gemäß Reaktion (VC5). Bei 745 ± 5°C/3kbar und 675 ± 5°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ zerfällt Mg-freier Vesuvian zu Gehlenit + Wollastonit + Grossular_{ss} gemäß Reaktion (V7). Der koexistierende Grossular_{ss} hat jeweils die Zusammensetzung gro₉₉hgro₁. Diese Werte wurden nach Glg (5) berechnet, da mit steigendem X_{CO_2} die Reaktionstemperatur für Dehydratationsreaktion sinkt. Man sieht deutlich den thermisch geringeren Stabilitätsbereich von Mg-freiem Vesuvian, wenn CO₂ zur H₂O-Gasphase tritt.

Bei 970°C/3kbar und 932°C/2kbar zerfällt reiner Grossular nach Reaktion (G) (HUCKENHOLZ et al., 1975). Auf der Grossular-reichen Seite läuft bei 625 ± 5°C/3kbar und 577 ± 5°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$. Die Reaktion (GQ) ab, die die Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz beschränkt. Unterhalb dieser Reaktion existiert eine Grenzkurve der Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz. Dies wird bewirkt durch die Austauschreaktion (HQ), wobei bei Anwesenheit von CO₂ in der

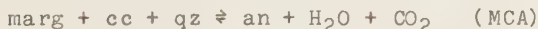
Gasphase jedoch zusätzlich Phasen in das Gleichgewicht mit einbezogen sind. Die Ursache liegt in einer Reihe uni- oder divarianter Reaktionen, die an die Kurve (HQ) angreifen. Bei 520°C/3kbar und 515°C/2kbar für $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ wird Wollastonit + CO_2 instabil gemäß Reaktion (QC).



Die Werte für Reaktion (QC) wurden mit Glg (5) mit dem Wert für die Reaktionsenthalpie von GREENWOOD (1967b) berechnet. Der koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung gro₉₄hgro₆ bei 3kbar und gro_{95.5}hgro_{4.5} bei 2kbar. Oberhalb dieser Temperatur koexistiert Grossular_{ss} + Quarz + Calcit + Anorthit. Bei 480°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ wird Anorthit + Calcit instabil gemäß Reaktion (AC) (STORRE et al., 1982).

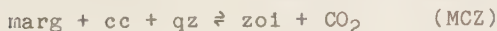


Der bei dieser Temperatur koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung gro₉₁hgro₉. Unterhalb dieser Temperatur bei $P_f = 3\text{kbar}$ koexistieren Grossular_{ss}, Quarz, Calcit und Zoisit. Bei $P_f = 2\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ findet Reaktion (AC) nicht statt, da Zoisit nicht stabil ist. Sie wird ersetzt durch die folgende Reaktion (MCA)



die die untere Stabilität von Anorthit in einer $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ - Gasphase darstellt. Nach STORRE et al. (1982) läuft sie bei 395°C/2kbar, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ ab. Der bei dieser Temperatur koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung gro₈₃hgro₁₇.

Bei $P_f = 3\text{kbar}$ zerfällt Zoisit gemäß Reaktion (MCZ).



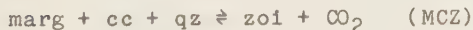
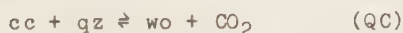
Diese Reaktion findet bei 420°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ statt (STORRE et al., 1982). Der koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung gro_{85.5}hgro_{14.5}. Unterhalb 420°C/3kbar und 395°C/2kbar schließt sich ein Raum an, in dem Grossular_{ss}, Quarz, Calcit und Margarit koexistieren. Die Syntheseuntergrenze für Margarit stellt die metastabile Reaktion (MD) dar (VELDE, 1971).

hex.an + dia $\rightleftharpoons$ marg (MD)

Diese liegt bei $400^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}/3\text{kbar}$ und $380^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}/2\text{kbar}$. Hexagonaler Anorthit ist bei diesen Temperaturen metastabil, die stabilen Phasen auf der Konode $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sind entweder die Zeolithe, Laumontit, Skolezit, Chabasit, Gismondin, Phillipsit oder Prehnit oder Wairakit. Auf Grund natürlicher Paragenesen und Experimenten (LIU, 1971b) dürfte Laumontit die stabile Phase in einer binären $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gasphase darstellen. Warum die Zeolithe (oder Wairakit) in den Experimenten nicht nachgewiesen werden konnten, liegt offensichtlich an Keimbildungsschwierigkeiten und an der wahrscheinlich trägen Reaktionskinetik. Der koexistierende Grossular_{ss} bei der Reaktionstemperatur von (MD) hat die Zusammensetzung $\text{gro}_{83}\text{hg}_{17}$ bei 3kbar und $\text{gro}_{81}\text{hg}_{19}$ bei 2kbar. Unterhalb dieser Temperatur koexistiert Grossular_{ss} + Quarz + Calcit + "hex. Anorthit". Bei $360 \pm 10^{\circ}\text{C}/3\text{kbar}$ und $340 \pm 10^{\circ}\text{C}/2\text{kbar}$ schneidet das Stabilwerden einer möglichen Konode Zeolithe (oder Prehnit) - Calcit die Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz in einer $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gasphase ab, denn unterhalb dieser Temperaturen wurde kein Quarz in Paragenese mit Grossular_{ss} gefunden. Die dementsprechende Reaktion, in der die Konode Grossular_{ss}-Quarz aufgerissen wird, kann nicht formuliert werden, da die stabilen Reaktionspartner nicht ermittelt werden konnten. Der bei $360^{\circ}\text{C}/3\text{kbar}$ und $340^{\circ}\text{C}/2\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung $\text{gro}_{79}\text{hg}_{21}$ und $\text{gro}_{77}\text{hg}_{23}$. Unterhalb dieser Temperatur ist kein Grossular_{ss} mit Quarz mehr stabil. Zusammenfassend ist festzustellen, daß das einphasige Grossular-Mischkristallfeld eine kleinere Ausdehnung besitzt als in einer reinen H_2O -Gasphase. Desweiteren wird in Grossular_{ss}, der mit Quarz koexistiert, höhere Gehalte an Hydrogrossularkomponente eingebaut.

V.2.2. Der Einfluß des Druckes auf die Paragenese Grossular_{ss} + Quarz in einer H₂O-CO₂-Gasphase

Die Gegenwart von CO₂ in der H₂O-Gasphase beeinflusst die Ausdehnung des Grossularmischkristallfeldes und seine Phasenbeziehungen im isobaren T-X-Schnitt. Gegenüber dem T-X-Schnitt bei X_{CO₂} = 0 (X_{H₂O} = 1) ist das Mischkristallfeld 600°C merklich geschrumpft. Auf der Hydrogrossular-reichen Seite sind bei X_{CO₂} ≈ 0.04 Portlandit und Dellait nicht mehr mit Grossular_{ss} in Koexistenz, dafür werden Calcit und Diaspor wichtige Phasen. Auf der SiO₂-reichen Seite des Mischkristallfeldes macht unterhalb 450°C ein erhöhter Einbau von Hydrogrossularkomponente in Grossular_{ss} bemerkbar. Bei 300°C/3kbar, X_{CO₂} ≈ 0.04 beträgt der Hydrogrossulargehalt 27 Mol %, gegenüber 21 Mol % bei X_{CO₂} = 0. Verdünnung der H₂O-Gasphase verringert die Temperatur der Reaktion (GQ) gross + qz ⇌ an + wo + H₂O bei X_{CO₂} ≈ 0.04 um 2 - 3 °C. Unterhalb Reaktion (GQ) sind bis 520°C/3kbar, X_{CO₂} ≈ 0.04 gross + qz stabil, gemäß Austauschreaktion (HQ) gro + H₂O ⇌ hgro + qz. Unterhalb dieser Temperatur koexistieren Grossular_{ss} mit Calcit und Quarz und Zoisit, Anorthit, Margarit und hexagonalem Anorthit. Bedingt wird dies durch die verschiedenen Zerfallsparagenesen von Grossular_{ss} + CO₂ und der Gehalt von Hydrogrossular in Grossular_{ss} wird nicht mehr durch die Austauschreaktion (HQ) bestimmt. Grossular_{ss} + CO₂ hat in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Zerfallsparagenesen, da die folgenden Reaktionen zum Tragen kommen:



Die Reaktionen (MCZ), (MCA) und (AC) wurden von STORRE et al. (1982) bearbeitet. Der Verlauf von Reaktion (QC) wurde mit Glg (5) berechnet nach dem Wert für die Reaktionsenthalpie ΔH_R^T von GREENWOOD (1967b). Die folgende Reaktion (MD) ist eine metastabile Reaktion und stellt die Untergrenze der Synthese von Magarit dar (VELDE, 1971).

hex.an + dia $\rightleftharpoons$ marg (MD)

Hex.Anorthit ist bei diesen Temperaturen metastabil. Zur Überprüfung der Druckabhängigkeit der Zusammensetzung von Grossular_{ss}, der mit Quarz in einer H₂O-CO₂-Gasphase koexistiert, wurden Experimente bei 2,3 und 4,5 kbar, $X_{CO_2} \approx 0.04$ durchgeführt. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse aufgeführt und in Abb. 23 dargestellt.

Die Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz wird zu tiefen Temperaturen hin begrenzt durch die mögliche Konode Zeolithe-Calcit. Über die zugehörigen Reaktion können keine Angaben gemacht werden, da durch das metastabile Auftreten von hexagonalem Anorthit die stabilen Phasenassoziationen nicht ermittelt werden konnten. Unterhalb $340^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}/2\text{kbar}$, $360^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ und $375^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}/4,5\text{kbar}$, $X_{CO_2} \approx 0.04$ konnte kein Grossular_{ss} in Paragenese mit Quarz festgestellt werden. Für die Synthesegrenze von Margarit gemäß Reaktion (MD) wurden die Werte $380 \pm 10^\circ\text{C}/2\text{kbar}$; $400^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ und $415^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}/4,5\text{kbar}$ ermittelt.

Dies steht in Einklang mit den von VELDE (1971) ermittelten Werten in einer reinen H₂O-Gasphase. Die Werte von den Reaktionen (MCZ), (MCA) und (AC) wurden STORRE et al. (1982) entnommen. Folgende Zusammensetzungen werden für den koexistierenden Grossular_{ss} ermittelt:

T[°C]	bei 2kbar	bei 3kbar	bei 4.5kbar
300	gro72hgro28	gro73hgro27	
350	gro77hgro23	gro77.5hgro22.5	gro76.5hgro23.5
400	gro83hgro17	gro82hgro18	
420	gro86.5hgro13.5	gro85.5hgro14.5	
450	gro89hgro11	gro88hgro12	gro88hgro12
500		gro92hgro8	gro82hgro8
550	gro98hgro2		gro95hgro5
600		gro97.5hgro2.5	
650			gro98.5hgro1.5

Das CO₂ in der Gasphase hat einen starken Einfluß auf die Kinetik der Reaktion (HQ). Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen war wesentlich höher als in einer reinen H₂O-Gasphase. Das gleiche Ergebnis resultierte in einer Überprüfung der Werte von HSU (1980).

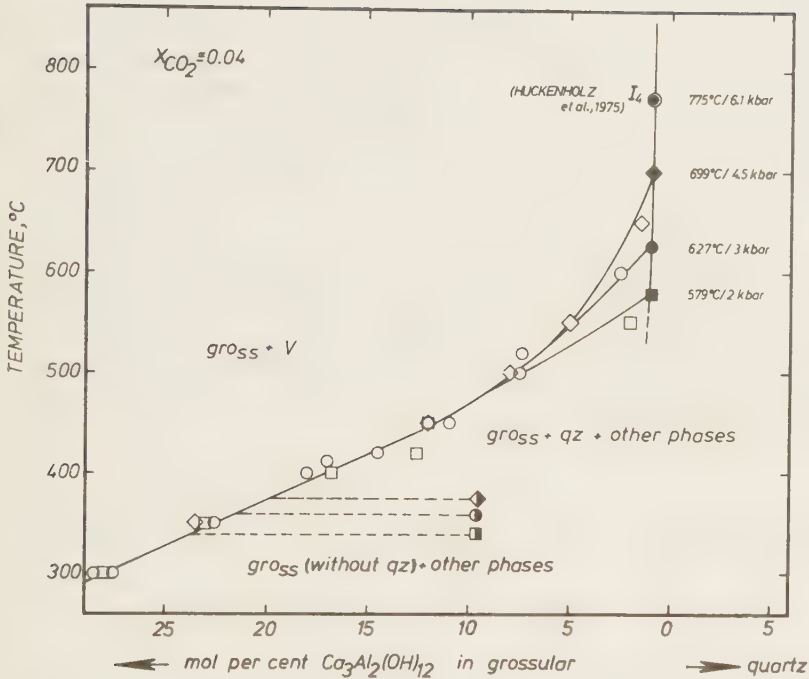


Abb. 23: Polybare T-X-Kurve für die Koexistenz von Grossular_{ss} mit Quarz in einer H₂O-CO₂-Gasphase ($X_{CO_2} \approx 0.04$) bei 2kbar (leere Quadrate), 3kbar (leere Kreise) und 4.5kbar (leere Raute). Die vollen Symbole kennzeichnen den Schnittpunkt mit der Reaktion (GQ) $gro_{ss} + qz \rightleftharpoons an + wo + H_2O$. Unterhalb der gestrichelten Linie (340°C/2kbar, halbgefülltes Quadrat; 360°C/3kbar, halbgefüllter Kreis; 375°C/4.5kbar, halbgefüllte Raute) koexistiert kein Quarz in Paragenese mit Quarz. Zur Vereinfachung wurden die an diese Kurve angreifenden Zerfallsreaktionen von Grossular_{ss} + CO₂ nicht eingezeichnet (s. Text).

Zur Kontrolle wurden auch Experimente mit Glas der Grossularzusammensetzung durchgeführt. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse bei $300^{\circ}\text{C}/3\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ (Tab. 8, Run Nr. 3c und 2c) zeigt, daß trotz unterschiedlichem Ausgangsmaterial das gleiche Ergebnis erzielt wurde. Die von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) beobachtete Abhängigkeit des H_2O -Gehalts vom Ausgangsmaterial in einer reinen H_2O -Gasphase wird vernachlässigbar, wenn noch CO_2 in Gasphase vorhanden ist. Dies bedeutet, daß CO_2 fördernd auf die Gleichgewichtseinstellung wirkt.

Es zeigt sich trotz des Angreifens der genannten Reaktionen eine in den Fehlergrenzen annähernde Druckunabhängigkeit für die Zusammensetzung des Grossular_{ss} in den unterschiedlichen Zerfallsparagenesen in einer H_2O - CO_2 -Gasphase. Dies bedeutet, daß auch in Paragenesen mit Karbonatphasen der Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz eine thermometrische Bedeutung zukommt.

V.2.3. Die Stabilitäten von Bicchulit, $C_4A_3H_3$ und Mg-freiem Vesuvian in einer H_2O - CO_2 -Gasphase bei $P_f = 3\text{ kbar}$

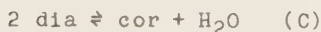
Da Bicchulit, $C_4A_3H_3$ und Mg-freier Vesuvian mit Grossular-Hydrogrossular-Mischkristallen koexistieren, war es erforderlich, deren Stabilitäten in einer H_2O - CO_2 -Gasphase zu ermitteln.

1) Bicchulit

Bei Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase muß Bicchulit + H_2O + CO_2 zu Grossular_{ss} + Calcit + Korund zerfallen. Die Zerfallsreaktion von Bicchulit lautet:



Unterhalb $409^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$ ist Korund nicht mehr stabil und wird durch Diaspor ersetzt (HAAS, 1972) gemäß Reaktion (C).



Die Kurven (C) und (BC 1) generieren den isobar-invarianten Punkt I_B , der in Abb. 24 dargestellt ist. I_B ist der Ursprungsort für die Reaktion (BC 2).



Zur Bestimmung der Reaktion (BC 2) wurden Experimente bei 300°C und $350^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 und Abb. 24 dargestellt. Grossular_{ss}, der bei 300°C und $350^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$ als Zerfallsprodukt von Bicchulit auftritt, hat die Zusammensetzung $\text{gro}_{52}\text{hgro}_{48}$. Als $AlO(OH)$ -Phase wurde anstatt Diaspor Boehmit festgestellt. Nach MATSUSHIMA et al. (1967) ist Boehmit die metastabile monotrope Modifikation von $AlO(OH)$, die kein eigenes Stabilitätsfeld besitzt. Zu dem selben Resultat kommen auch thermodynamische Berechnungen von PERKINS et al. (1978). Das Auftreten des Boehmit kann durch kinetische Effekte (z.B. mangelnde Keimbildung von Diaspor) erklärt werden, wie dies auch von OLESCH (1973) beschrieben wurde. Der Verlauf der Reaktionskurve (BC 2) in Abhängigkeit von X_{CO_2} wurde nach Glg (6) berechnet. Die Gibbs'sche Enthalpie für $\text{gro}_{52}\text{hgro}_{48}$ wurde nach der Methode von WASSERMANN et al. (1981) aus den partiellen molaren Größen berechnet. Wie aus Abb. 24 ersichtlich, stimmt der Kurvenverlauf von (BC 2) gut mit den

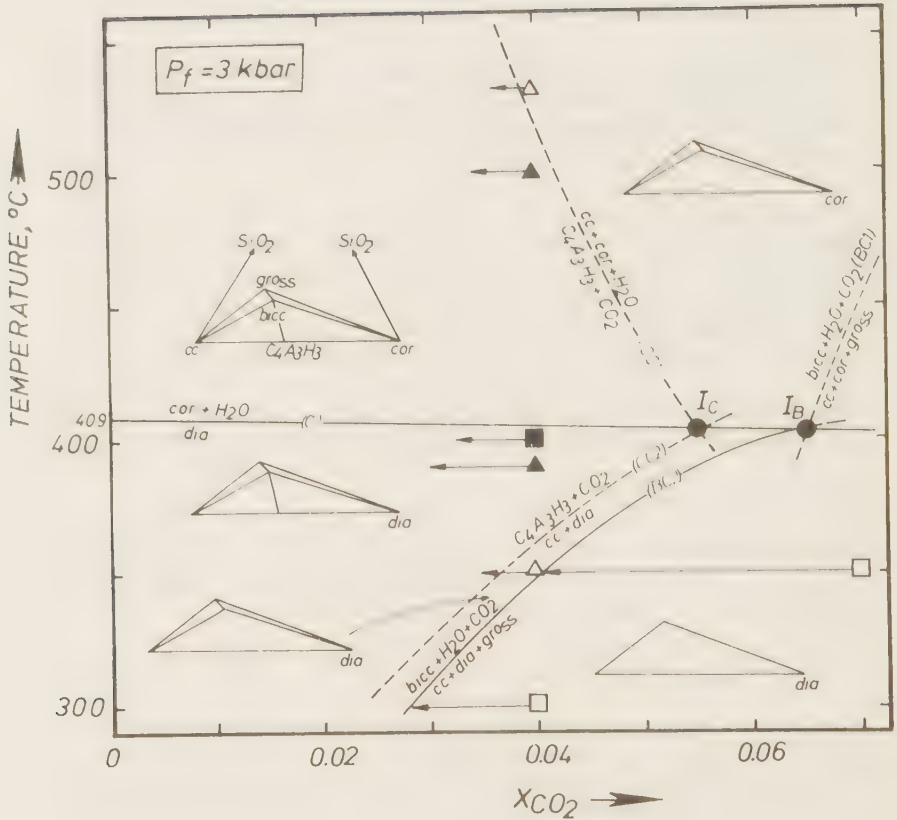


Abb. 24: Isobares $T-X_{CO_2}$ -Diagramm für die Stabilität von Bicchulit und $C_4A_3H_3$ in einer H_2O-CO_2 -Gasphase bei 3kbar. Volle Quadrate bedeuten Bicchulit + CO_2 stabil, leere Quadrate Grossular_{ss} + Calcit + Diaspor stabil. Volle Dreiecke bedeuten $C_4A_3H_3$ + CO_2 stabil, leere Dreiecke Calcit + Diaspor, bzw. Kor und stabil. Die Pfeile zeigen die Veränderung des initialen X_{CO_2} an. Kurve (C) wurde nach Daten von HAAS (1972) abgeschätzt. Zur Verdeutlichung der Phasenbeziehungen wurden die koexistierenden Phasendreiecke im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$ eingetragen.

experimentellen Ergebnissen überein. Der isobar-invariante Punkt I_B konnte bei $400^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.065$ extrapoliert werden und ergibt sich aus der Geometrie der Kurven (C) und (BC 2).

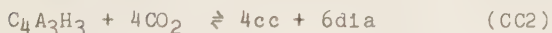
Die Reaktionskurve von (BC 1) wurde nicht berechnet. Mit steigender Temperatur wird hier der koexistierende Grossular_{ss} immer ärmer an Hydrogrossular-Komponente, was eine immer steilere Steigung der Kurve phasentheoretisch zur Folge haben müßte.

2) $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$

Oberhalb $409^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ reagiert $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ nach folgender Reaktion:



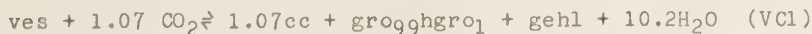
Unterhalb dieser Temperatur lautet die Reaktion:



Thermodynamisch muß (CC1) eine sehr steile aber negative Steigung im isobaren $T-X_{\text{CO}_2}$ -Feld aufweisen, während (CC2) eine flachere und positive Steigung aufweisen muß (GREEN-WOOD, 1967a). Die Stabilitätsgrenzen von $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ können aus den Experimenten entlang der Konode Grossular-Hydrogrossular bei $P_f = 3\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ extrapoliert werden. Die Reaktionen konnten nicht berechnet werden, da der Fehler der thermochemischen Daten von $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ zu groß ist, um bei kleinem X_{CO_2} aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Die Kurven (CC1), (CC2) und (C) generieren einen isobar-invarianten Punkt I_C , der auf der Kurve (C) liegt und den Ursprung von (CC1) und (CC2) darstellt (s. Abb. 24). Die Lage von I_C zu wurde $404^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ $X_{\text{CO}_2} = 0.055$ abgeschätzt.

3) Mg-freier Vesuvian

In den Experimenten bei $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ $P_f = 3\text{kbar}$ zeigt sich, daß Mg-freier Vesuvian zwischen 610°C und 740°C stabil ist. Die Zerfallsreaktion von Mg-freiem Vesuvian bei Anwesenheit von $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ lautet



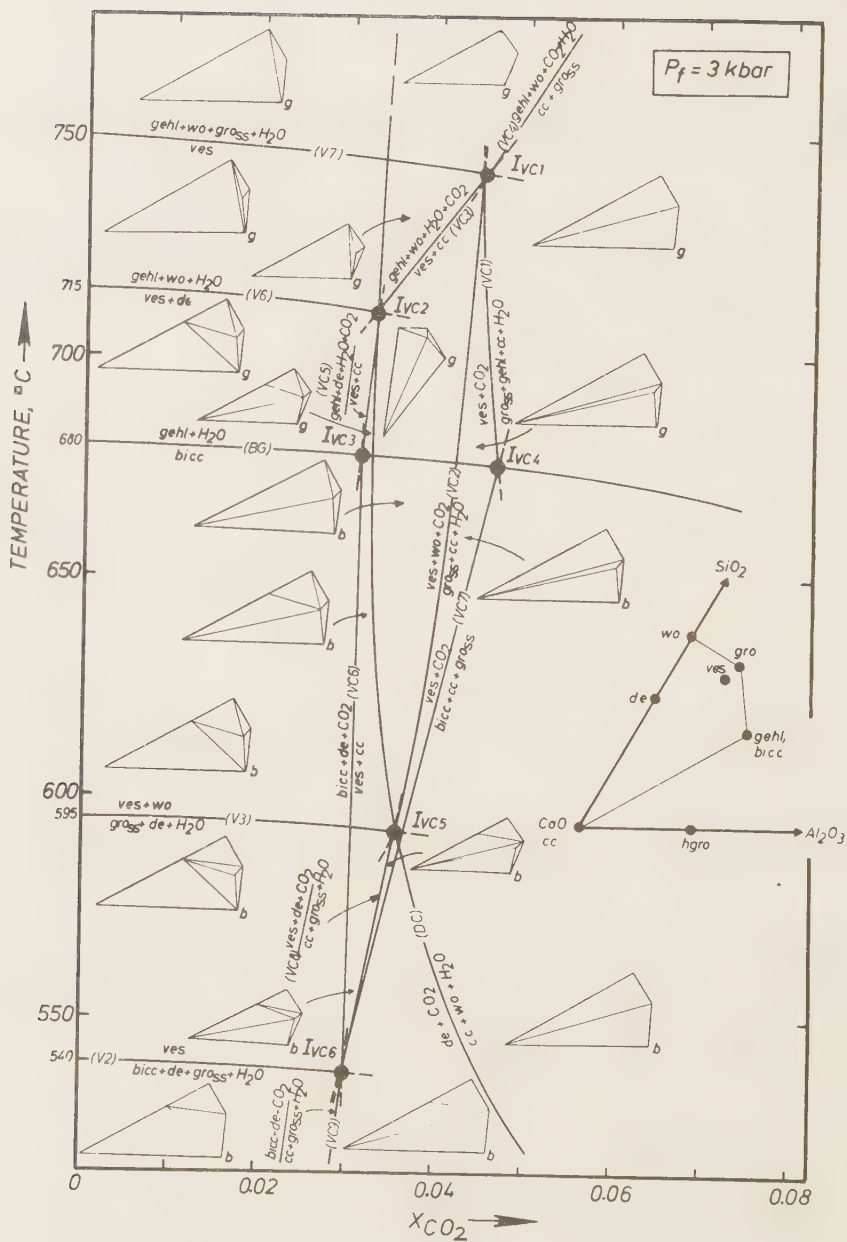
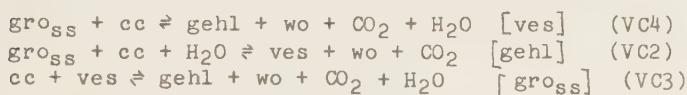


Abb. 25: Isobares T-X_{CO2}-Diagramm für die Stabilität von Mg-freiem Vesuvian in einer H₂O-CO₂-Gasphase bei 3kbar. Zur Verdeutlichung der Phasenbeziehungen wurden die koexistierenden Phasendreiecke des Systems CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ eingetragen. (g = Gehlenit, b = Bicchulit) Abkürzungen s. Tab. 1.1

Diese Kurve verläuft theoretisch im isobaren T- X_{CO_2} -Schnitt (Abb. 25) in Form einer Hyperbel (GREENWOOD, 1967a) mit einem Wendepunkt bei $X_{CO_2} = 0.095$. Dies bedeutet einen sehr steilen Verlauf für $X_{CO_2} < 0.095$. Reaktion (VC1) schneidet in I_{VC1} Reaktion (V7), die Zerfallsreaktion von Mg-freiem Vesuvian in einer reinen H_2O -Gasphase. An diesem Punkt sind 5 Festkörper und Gasphase im Gleichgewicht, das ist, bezogen auf das 5-Stoffsystem $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$, die isobare Invarianz. Phasentheoretisch müssen in diesem Punkt 6 univariante Kurven münden. Reaktion (V7) ist bezüglich I_{VC1} doppelt degeneriert, da $[cc, CO_2]$ nicht an der Reaktion teilnehmen. I_{VC1} ist der Ursprung folgender Kurven:

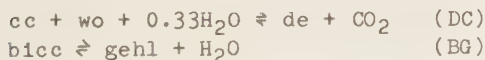


Die Kurven der Reaktion (VC2) um (VC3) verlaufen wieder in Form von Hyperbeln, wobei Reaktion (VC3) theoretisch eine flachere Steigung aufweisen muß. Die Lage der Kurven kann chemographisch unter Berücksichtigung der Lage ihrer metastabilen Extensionen abgeschätzt werden (Schreinemakers-Analyse).

Der Verlauf von Reaktion (VC4) wurde nach Glg (6) berechnet, der Verlauf von (V7) in Abhängigkeit vom X_{CO_2} nach Glg (5). Die Lage des isobar-invarianten Punktes I_{VC1} wurde zu $740^\circ C / 3kbar$, $X_{CO_2} = 0.045$ berechnet.

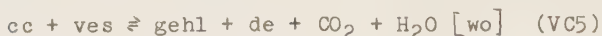
Der Verlauf der weiteren Reaktionen wurde abgeschätzt aus den experimentellen Daten auf der Konode Hydrogrossular-Grossular bei $P_f = 3kbar$, $X_{CO_2} = 0$ und 0.04 , oder sie wurden berechnet.

In die Reaktionsbeziehungen von Mg-freiem Vesuvian bei Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase sind noch folgende Reaktionen einbezogen:



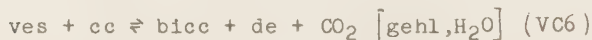
Kombiniert mit Reaktionen von Mg-freiem Vesuvian aus dem CO_2 -freien System führt dies zu einer Reihe weiterer isobar-invarianten Punkte, die in Abb. 25 dargestellt sind. I_{VC2} entsteht durch den Schnittpunkt der Kurve (DC), die bezüglich dieses isobar-invarianten Punktes doppelt degeneriert ist da $[ves, gehl]$ nicht beteiligt sind. Die anderen Kurven

sind (V6) [cc,CO₂] , (VC3) [de] und die Reaktion:



Da der Verlauf von Reaktion (DC) nicht berechenbar ist, da für Dellait keine thermodynamischen Daten existieren, kann die Lage von I_{VC2} nur abgeschätzt werden. Der isobar-invariante Punkt liegt demnach bei 710°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.035.

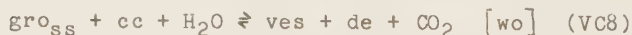
Auf der Kurve (BG) liegen 2 weitere isobar-invariante Punkte, wobei sie bezüglich dieser beiden Punkte eine jeweils vierfach degenerierte Reaktion darstellt. Damit durchläuft (BG) die Punkte ohne Unstetigkeit. In I_{VC3} münden die Kurven (VC5) [bicc] und folgende Reaktion.



An der Kurve (BG) sind bezüglich I_{VC3} [ves,cc,de,CO₂] nicht beteiligt. I_{VC3} wurde abgeschätzt auf 677°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.032. Der isobar-invariante Punkt I_{VC4} liegt ebenfalls auf der Kurve (BG) [ves,cc,CO₂,gro_{ss}]. In ihn münden die Reaktionskurven (VC1) [bicc] und

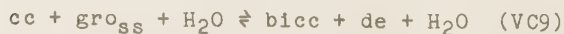


Die Lage von I_{VC4} wurde 675°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.048 abgeschätzt. Der isobar-invariante Punkt I_{VC5} liegt auf der Kurve (DC) [ves,gro_{ss}]. In ihn münden die Reaktionskurven (VC2) [de] , (V3) [cc,CO₂] und die folgende Reaktion



Die Lage von I_{VC5} kann auf 592°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.03 abgeschätzt werden.

I_{VC6} wird generiert durch (V2) [cc,CO₂], (VC6)[gro_{ss}, H₂O], (VC7) [de], (VC8) [bicc] und Reaktion (VC9)



an der [ves] nicht beteiligt ist. I_{VC6} wurde zu 538°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.03 abgeschätzt.

Aus dem petrogenetischen Netz von Mg-freiem Vesuvian in einer H_2O-CO_2 -Gasphase, wie in Abb. 25 dargestellt, wird ersichtlich, daß Mg-freier Vesuvian nur bei kleinen X_{CO_2} stabil ist ($X_{CO_2} \leq 0.05$). Diese Beobachtung steht in Einklang mit Ergebnissen experimenteller Arbeiten über die Stabilität von Vesuvianen in Abhängigkeit vom X_{CO_2} in der Gasphase (OLESCH, 1979; WASSERMANN, persönliche Mitteilung). Rein qualitativ liegt die Abfolge der Stabilitäten mit steigendem X_{CO_2} (und mit steigender Temperatur) wie folgt.

Mg-freier Vesuvian < Gehlenit/Bicchulit < Grossular

Die gleichen Beobachtungen konnten von WASSERMANN (persönliche Mitteilung) im System $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$ erbracht werden. Die Druckabhängigkeit des isobar-invarianten Punktes I_{VC1} bezüglich des X_{CO_2} muß als gering betrachtet werden. Denn bei den Experimenten entlang der Konode Grossular-Hydrogrossular bei $P_f = 2$ kbar, $X_{CO_2} \approx 0.04$ ist Mg-freier Vesuvian zwischen $610^\circ C$ und $670^\circ C$ stabil. Dies impliziert eine sehr geringe Verschiebung des Gleichgewichtswertes von X_{CO_2} für I_{VC1} bei $P_f = 2$ kbar. Das Stabilitätsfeld weist allerdings eine wesentlich geringere Ausdehnung auf als bei $P_f = 3$ kbar. Dies wird bewirkt durch die negative Steigung von der Bildungsreaktion (V2) und die positive Steigung der Zerfallsreaktion (V5), bzw. (V7). Das Temperaturintervall, in dem Mg-freier Vesuvian existiert, wird dadurch stark eingeengt. Thermodynamisch muß bei $P_f = 2$ kbar die Kurve (DC) bei kleineren X_{CO_2} verlaufen als bei $P_f = 3$ kbar. Dies bedeutet auch eine geringere Ausdehnung des Stabilitätsfeldes von Mg-freiem Vesuvian bezüglich von X_{CO_2} .

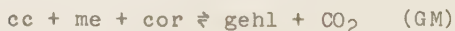
V.2.4 Isobarer T-X-Schnitt der Konode Hydrogrossular-Grossular bei $P_f = 3\text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.5$.

Zur Klärung der Stabilitätsbeziehungen auf der Konode Hydrogrossular-Grossular bei hohen Gehalten von CO_2 in der Gasphase, wurden Experimente bei $P_f = 3\text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.5$ durchgeführt. Dieses X_{CO_2} wurde durch die Zersetzung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ generiert. Da bei der Bildung von Karbonatphasen (Calcit, Meionit) CO_2 verbraucht wird, wurden die Versuche mit bereits karbonatisiertem Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt und in Abb. 26 in Form eines isobaren T-X-Schnittes dargestellt. Wie man sieht, sind bei diesem hohem X_{CO_2} keine Hydrogrossular-Grossular-Mischkristalle mehr stabil, wie dies für Grossular auch von GORDON & GREENWOOD (1971); HOSCHEK (1974); SHMULOVICH (1977) und ZHARIKOV et al. (1977) festgestellt wurde. Oberhalb $875^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.5$ ist auf der Konode Hydrogrossular-Grossular die Paragenesen Wollastonit + Meionit + Calcit und Wollastonit + Meionit + Anorthit stabil. Dies wird bewirkt durch das Instabilwerden der Konode Anorthit - Calcit unter der Bildung des Skapoliths Meionit nach folgender Reaktion (M).



Reaktion (M) wurde von GOLDSMITH & NEWTON (1977) bearbeitet. Die Reaktionstemperatur ist 875°C , unabhängig vom Druck. Diese Temperatur konnte im Rahmen dieser Arbeit für 3 kbar bestätigt werden. Die Konoden Meionit-Calcit, Anorthit-Calcit und Gehlenit-Wollastonit schneiden sich in einem Punkt auf der Konode Hydrogrossular-Grossular und die stabilen Paragenese im Hydrogrossular-reichem Teil der Konode ist Calcit + Meionit + Korund.

Diese ermittelten Paragenesen stehen nicht im Einklang mit den Ergebnissen von HOSCHEK (1974); SHMULOVICH (1977) und ZHARIKOV et al. (1977), da von keinem Meionit erwähnt wird. Oberhalb $940^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$ $X_{\text{CO}_2} \approx 0.5$ bildet sich Gehlenit gemäß Reaktion (GM).



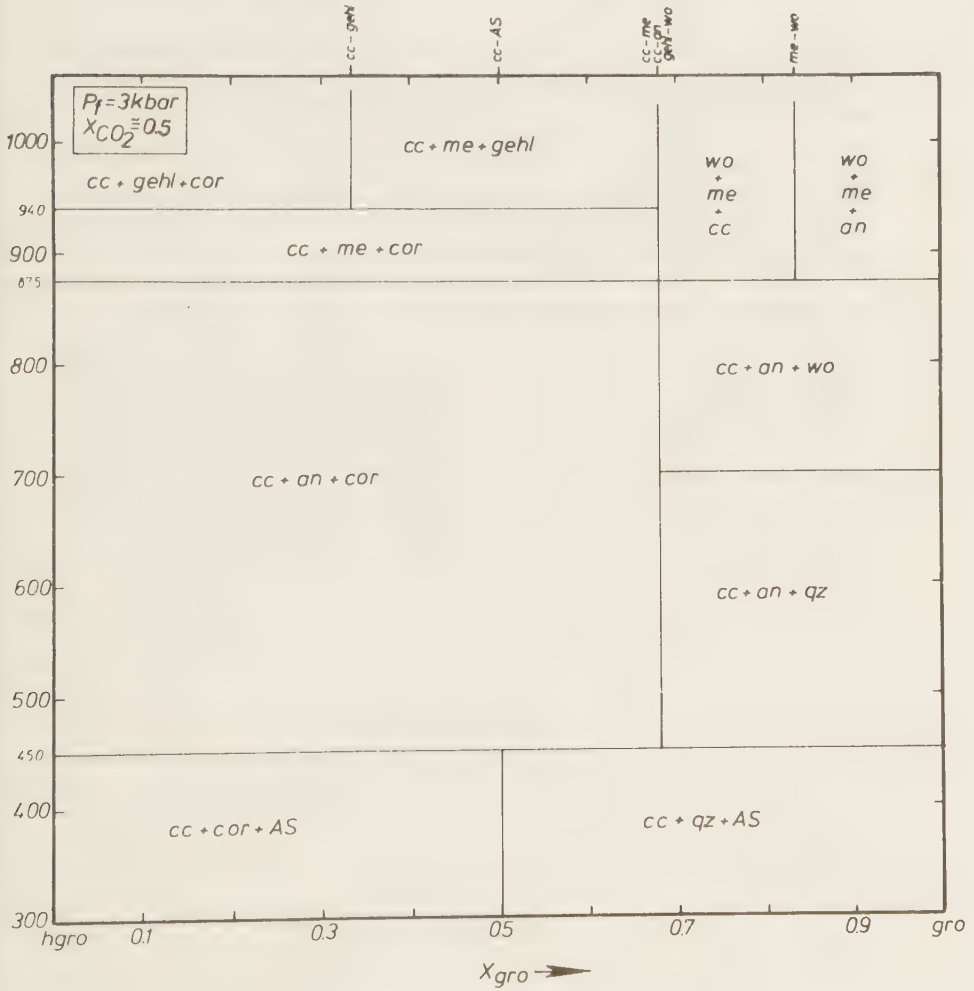


Abb. 26: Isobares T-X-Diagramm der Konode Hydrogrossular-Grossular bei $P_f = 3 \text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.5$ (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

Dies steht in Einklang mit Ergebnissen von WASSERMANN, persönliche Mitteilung. Oberhalb 940°C trennt die Konode Gehlenit - Calcit die Paragenesen Calcit + Gehlenit + Korund von Calcit + Meionit + Gehlenit. Unterhalb 875°C sind auf der Konode Hydrogrossular-Grossular die Paragenesen Calcit + Anorthit + Korund und Wollastonit + Calcit + Anorthit stabil. Bei 700°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.5$ wird Wollastonit + CO₂ instabil zu Gunsten von Calcit + Quarz (berechnet nach Glg (5)). Die stabile Paragenese ist dann Calcit + Quarz + Anorthit. Diese Paragenese begrenzt die Stabilität von Anorthit + CO₂ gemäß folgender Reaktion (A).



Reaktion (A) wurde aus Extrapolation von Daten von ALLEN & FAWCETT (1982) bei 450°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.5$ angesetzt. Unterhalb dieser Temperatur sind auf der Hydrogrossular-reichen Seite jenseits der Konode Al₂SiO₅ - Calcit Korund + AS + Calcit stabil auf der Grossular-reichen Seite Calcit + AS + Quarz. Nach RICHARDSON et al. (1968) ist als Alumosilikatphase bei diesen Bedingungen Andalusit stabil.

V.2.5 Isobar-isotherme X_{CO_2} - X_{gro} - Schnitte bei $P_f = 3\text{kbar}$

Um die Phasenbeziehung von Grossular_{ss} im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ zu verdeutlichen werden isobar-isotherme Schnitte angefertigt. Diese können nicht in der herkömmlichen Weise durch Projektion auf die Fläche $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dargestellt werden. Denn durch die Anwesenheit von Hydrat- und Karbonatphasen spannen die koexistierenden Phasen Räume auf, deren Projektion unübersichtlich wird. Da bei Anwesenheit einer binären $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Phase neben der Zusammensetzung der Grossular_{ss} die Zusammensetzung der Gasphase variiert, war es naheliegend, unter isobar-isothermen Bedingungen diese beide Parameter darzustellen. In solchen X_{CO_2} - X_{gro} -Schnitten ist es prinzipiell möglich, isobar-isotherm die Stabilität der Grossular_{ss} in Abhängigkeit vom X_{CO_2} darzustellen. Desweiteren können die koexistierenden Phasen des Systems als Projektionen von Räumen dargestellt werden. Im Nachfolgenden werden für 5 ausgewählte Temperaturen die isobar-isothermen Schnitte des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ erläutert werden. Zur Kontrolle und Ergänzung der Experimente wurden, soweit dies möglich war, die Gleichgewichtsbedingungen nach Glg (6) berechnet. Die Pfeile in den Abbildungen zeigen die Veränderungen des initialen X_{CO_2} nach Versuche an, und die ermittelte Phasenassoziation.

1) X_{gro} - X_{CO_2} -Schnitt bei $600^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ (Abb. 27)

Der Stabilitätsbereich von Grossular_{ss} hat eine Ausdehnung von $\text{gro}_{94.5}\text{hgro}_{5.5}$ bis $\text{gro}_{97.5}\text{hgro}_{2.5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0$ bis $\text{gro}_{98.5}\text{hgro}_{1.5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0.18$ und weist eine keilförmige Form auf. Bei $X_{\text{CO}_2} = 0.18 \pm 0.02$ zerfällt ein Grossular_{ss} von $\text{gro}_{98.5}\text{hgro}_{1.5}$ zu Calcit + Quarz + Anorthit gemäß Reaktion (GC).



Diese Reaktion ist trivariant, da neben den intensiven Parametern die extensiven Parameter X_{gro} und X_{CO_2} variieren können. Der experimentell bestimmte Wert stimmt sehr gut mit dem nach Glg (6) berechnetem $X_{\text{CO}_2} = 0.17 \pm 0.02$ überein. Die Konode Anorthit - Calcit trennt bei $X_{\text{CO}_2} = 0.18$ die Felder Anorthit + Calcit + Quarz und Anorthit + Calcit + Korund. Dies sind Paragenesen die inert auf höheres X_{CO_2} sind.

Bedingt durch eine Anzahl univarianter Reaktionen ergeben sich die mit Grossular_{ss} koexistierenden Phasen. Folgende Reaktionen wurden bestimmt, gerechnet oder auf Grund der Versuche entlang der Konode Hydrogrossular-Grossular bei $P_f = 3\text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ abgeschätzt.

(BC1) $\text{gro}_{\text{ss}} + \text{cc} + \text{cor} \rightleftharpoons \text{bicc} + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.16 \pm 0.02,$ berechnet nach Glg (6))
(QC) $\text{cc} + \text{qz} \rightleftharpoons \text{wo} + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.14 \pm 0.02,$ berechnet nach Glg (6))
(VC7) $\text{gro} + \text{cc} + \text{bicc} \rightleftharpoons \text{ves} + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.038 \pm 0.01,$ bestimmt)
(CC1) $\text{cc} + \text{cor} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.035 \pm 0.01,$ bestimmt)
(DC) $\text{cc} + \text{wo} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{de} + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.03 \pm 0.015,$ bestimmt)
(AC) $\text{an} + \text{cc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{zo1} + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.02, \text{STORRE et al. (1982)}).$
(PC) $\text{cc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{port} + \text{CO}_2$	$(X_{\text{CO}_2} = 0.01 \pm 0.01,$ abgeschätzt)

2) $X_{\text{gro}} - X_{\text{CO}_2}$ -Schnitt bei $550^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$, Abb. 28

Die Form des Grossular_{ss} - Feldes hat wieder einen schmalen, keilförmigen Umriß und verläuft von $\text{gro}_{90.5}\text{hg}_{9.5}$ bis $\text{gro}_{95.5}\text{hg}_{4.5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0$ bis $\text{gro}_{95}\text{hg}_{5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0.13$. Bei dieser Temperatur besitzt ein Grossular_{ss} mit der Zusammensetzung $\text{gro}_{95}\text{hg}_{5}$ die höchste Stabilität bezüglich des X_{CO_2} in der Gasphase zerfällt bei $X_{\text{CO}_2} = 0.13 \pm 0.02$ gemäß Reaktion (GC) (experimentell bestimmt und nach Glg (6) berechnet).

Reaktion (BC1) läuft bei $X_{\text{CO}_2} = 0.12$, Reaktion (QC) bei 0.085 ± 0.02 ab. Diese beiden Reaktionen wurden nach Glg (6) berechnet. Reaktion (VC7) läuft bei $X_{\text{CO}_2} = 0.033 \pm 0.01$ ab. Die folgenden Reaktionen wurden abgeschätzt: (CC1) bei $X_{\text{CO}_2} = 0.038 \pm 0.005$, (DC) bei $X_{\text{CO}_2} = 0.03 \pm 0.01$ und (PC) bei $X_{\text{CO}_2} = 0.01 \pm 0.01$. Reaktion (AC) findet nach STORRE et al. (1982) bei $550^\circ\text{C}/3\text{ kbar}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0.025$ statt.

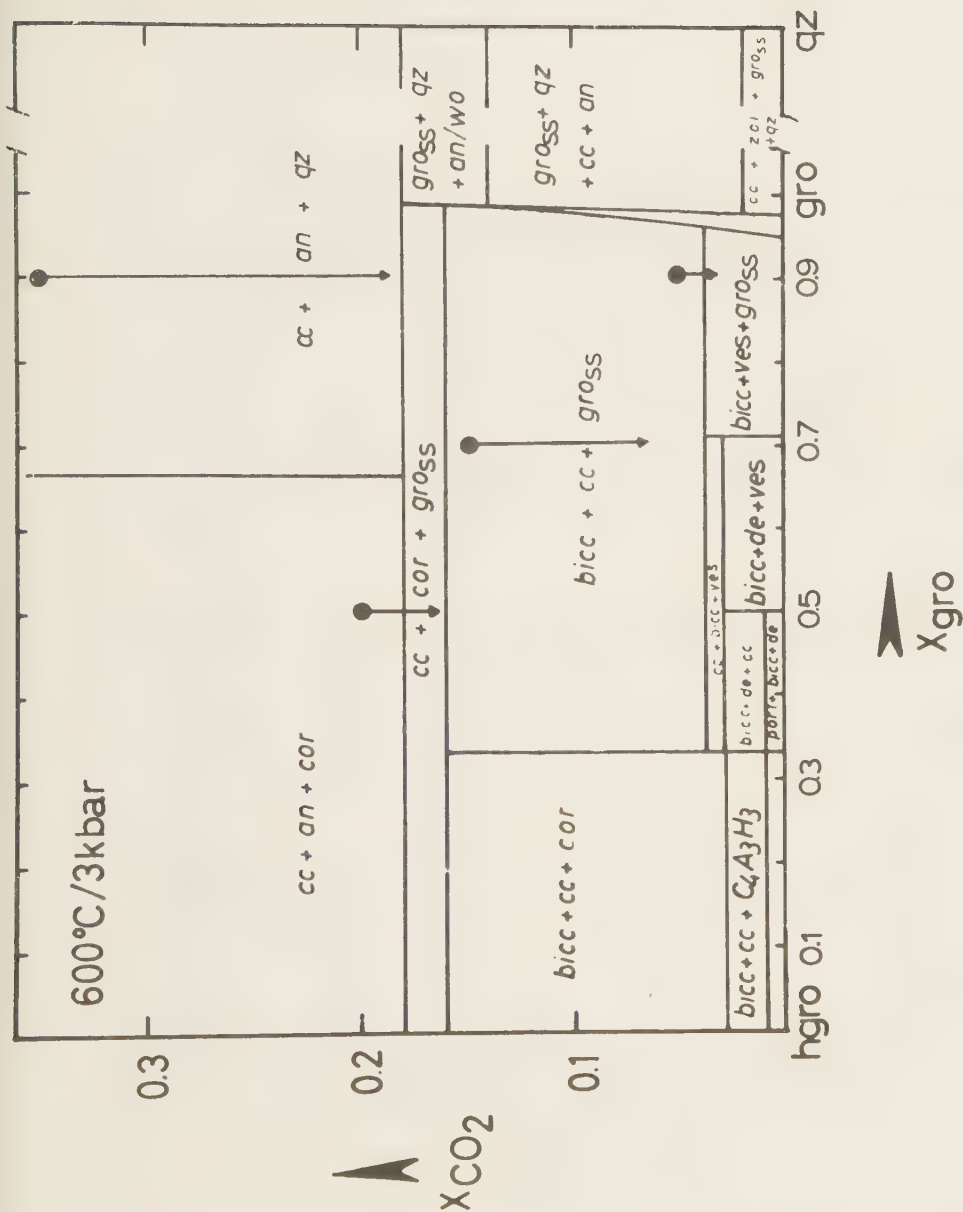


Abb. 27: Isobar-isothermer $X_{gro} - X_{CO_2}$ - Schnitt bei 600°C/3kbar. Die Pfeile zeigen die Veränderung des initialen X_{CO_2} an und deuten in das Feld der ermittelten Phasenassoziation. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O-CO_2 -Gasphase.

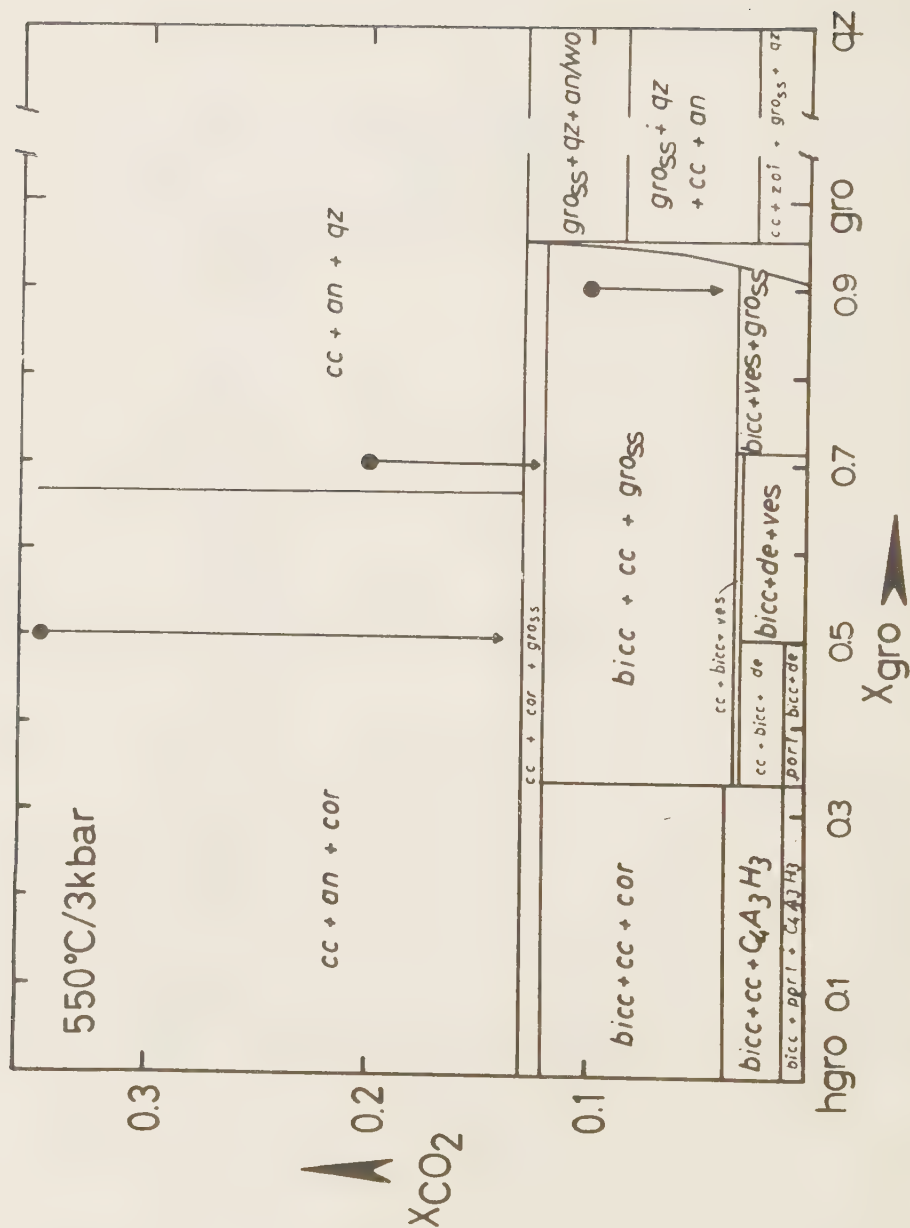


Abb. 28: Isobar-isothermer $X_{gro} - X_{CO_2}$ - Schnitt bei 550°C/3kbar. Die Pfeile zeigen die Veränderung des initialen X_{CO_2} an und deuten in das Feld der ermittelten Phasenassoziation. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O-CO_2 -Gasphase.

3) $X_{\text{gro}} - X_{\text{CO}_2}$ - Schnitt bei 490°C/3kbar, Abb. 29

Das Mischkristallfeld verläuft von $\text{gro}_{64}\text{hgro}_{36}$ bis $\text{gro}_{92,5}\text{hgro}_{7,5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0$ bis $\text{gro}_{89,5}\text{hgro}_{10,5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0,08$. Bei $X_{\text{CO}_2} = 0,08 \pm 0,02$ reagiert ein Mischkristall der Zusammensetzung $\text{gro}_{89,5}\text{hgro}_{10,5}$ gemäß Reaktion (GC) zu $\text{cc} + \text{an} + \text{qz} + \text{H}_2\text{O}$. Dieser Wert für X_{CO_2} wurde experimentell bestimmt, die Berechnung nach Glg (6) führte zu inkonsistenten Ergebnissen. Die Ursache liegt hier in dem hohen Fehler der partiellen Gibbsschen Enthalpie für Grossular. Dies liegt zum Einen an den hohen Fehlern der thermodynamischen Basiswerten und an dem Fehler, die durch die Methode von WASSERMANN et al. (1981) bedingt sind. Folgende Werte wurden für die einzelnen Reaktionen abgeschätzt: (BC1) bei $X_{\text{CO}_2} = 0,06 \pm 0,02$, (CC1) $X_{\text{CO}_2} = 0,034 \pm 0,005$, (PC) bei $X_{\text{CO}_2} = 0,012 \pm 0,01$. Reaktion (AC) findet bei $X_{\text{CO}_2} = 0,042$ statt (STORRE et al. (1982)).

4) $X_{\text{gro}} - X_{\text{CO}_2}$ - Schnitt bei 410°C/3kbar, Abb. 30

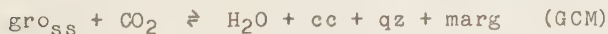
Das Mischkristallfeld hat die Ausdehnung von $\text{gro}_{34}\text{hgro}_{66}$ bis $\text{gro}_{86,5}\text{hgro}_{13,5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0$ bis $\text{gro}_{82,5}\text{hgro}_{17,5}$ bei $X_{\text{CO}_2} = 0,07$. Bei dieser Temperatur ist Anorthit + H_2O nicht mehr stabil gemäß der Reaktion (AH).



Nach STORRE et al. (1982) läuft diese Reaktion bei ca. 440°C/3kbar ab. Zoisit ist bei kleinem X_{CO_2} und 410°C/3kbar nicht stabil und zerfällt nach obigen Autoren gemäß Reaktion (MCZ) bei $X_{\text{CO}_2} = 0,03$.



Dies bedeutet, daß statt Anorthit + CO_2 die Paragenese Margarit + Calcit + Quarz auftritt. Dadurch zerfällt Grossular_{ss} + CO_2 gemäß folgender Reaktion.



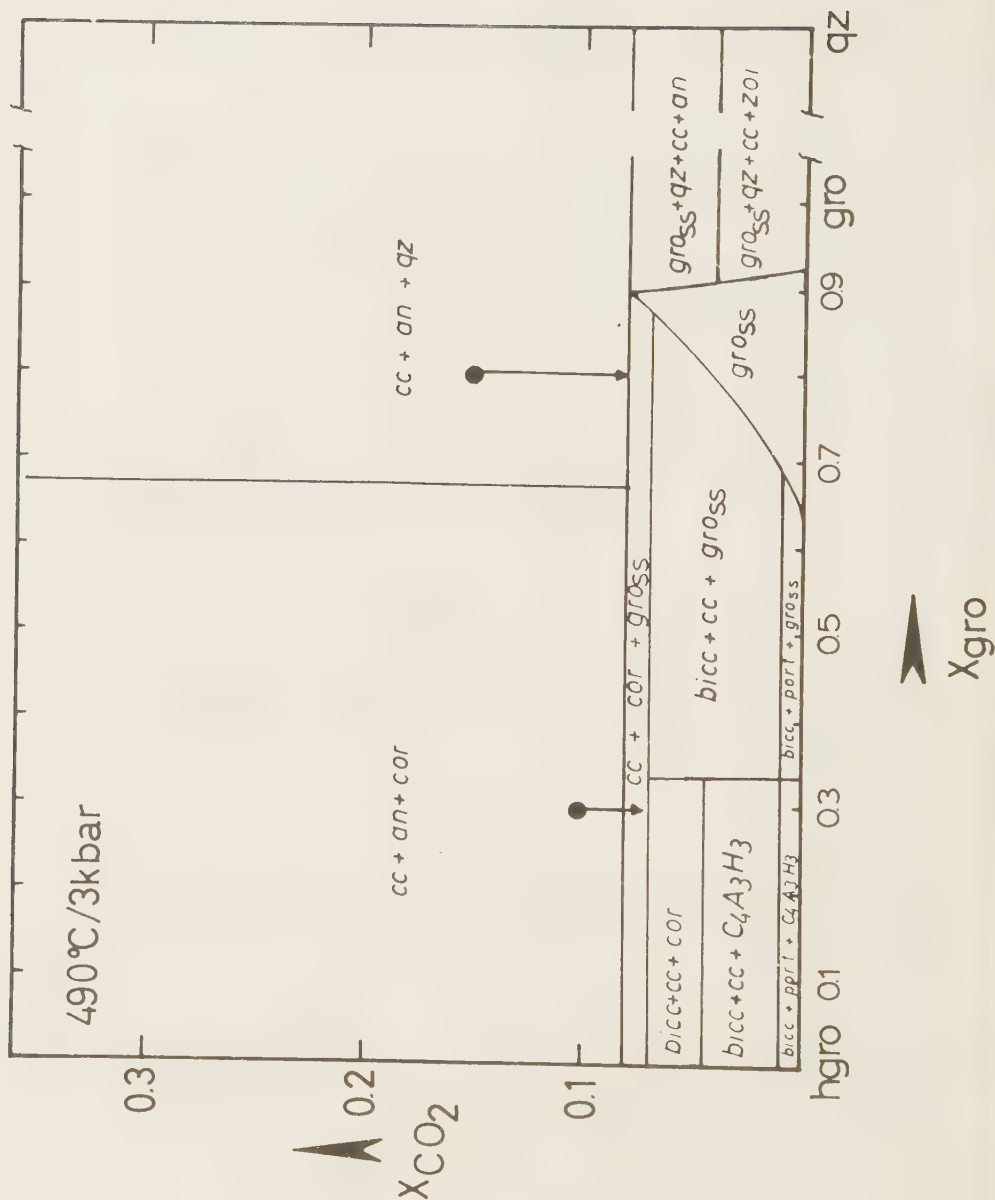


Abb. 29: Isobar-isothermer X_{gro} - X_{CO_2} - Schnitt bei 490°C/3kbar. Die Pfeile zeigen die Veränderung des initialen X_{CO_2} an und deuten in das Feld der ermittelten Phasenassoziation. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O - CO_2 -Gasphase.

Die Gleichgewichtsbedingungen für diese Reaktion wurde bei $X_{\text{CO}_2} = 0.07 \pm 0.02$ ermittelt. Der koexistierende Grossular_{ss} hat die Zusammensetzung $\text{gr}_{82.5}\text{hg}_{17.5}$. Reaktion (BC1) wurde bei $X_{\text{CO}_2} = 0.065 \pm 0.01$, Reaktion (CC1) bei $X_{\text{CO}_2} = 0.055 \pm 0.01$ und Reaktion (PC) bei $X_{\text{CO}_2} = 0.014 \pm 0.01$ abgeschätzt. Reaktion (QC) läuft nach Glg (6) berechnet bei $X_{\text{CO}_2} = 0.015 \pm 0.01$ ab.

5) $X_{\text{gro}} - X_{\text{CO}_2}$ - Schnitte bei 350°C/3kbar, Abb. 31

Bei dieser Temperatur sind die ermittelten Reaktionsbeziehungen nicht eindeutig. Die Ursache liegt in der unteren Stabilität von Margarit. Von CHATTERJEE (1976) wurde die Reaktion



als mögliche Bildungsreaktion gerechnet. Diese läuft bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$ bei 300°C ab. Von VELDE (1971) wird die Paragenese hex. Anorthit + Boehmit als Syntheseuntergrenze von Margarit angegeben. Diese liegt bei ca. 400°C/3kbar. Hex. Anorthit ist bei diesen Temperaturen metastabil, als stabile Phasen im CASH-System treten Lawsonit, Wairakit und die Zeolithe Chabasit, Phillipsit, Laumontit, Skolezit und Gismondin auf der Konode $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ auf.

Daß keine dieser Phasen weder von VELDE (1971) noch im Rahmen der vorliegenden Versuche gefunden werden konnte, liegt offenbar an Schwierigkeiten bei der Keimbildung dieser Phasen. Anorthit ist bei kleinen X_{CO_2} nicht stabil, dies gilt auch für Lawsonit. Angaben über die Stabilitäten der Zeolithe in einer $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -Gasphase existieren meines Erachtens nicht. Da im Rahmen dieser Arbeit die stabilen Phasen nicht eindeutig ermittelt werden konnten, können auch keine Angaben über deren Reaktionsbeziehungen gemacht werden. Experimentell wurde festgestellt, daß bei 350°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} = 0.055 \pm 0.02$ ein Grossular_{ss} mit der Zusammensetzung $\text{gr}_{76.5}\text{hg}_{23.5}$ die höchste Stabilität bezüglich des X_{CO_2} besitzt. Als Zerfallspargenese wurde Calcit + hexagonaler Anorthit + ? ermittelt. Wie bereits angeführt, existiert in diesem Temperaturbereich kein Grossular_{ss} mit Quarz.

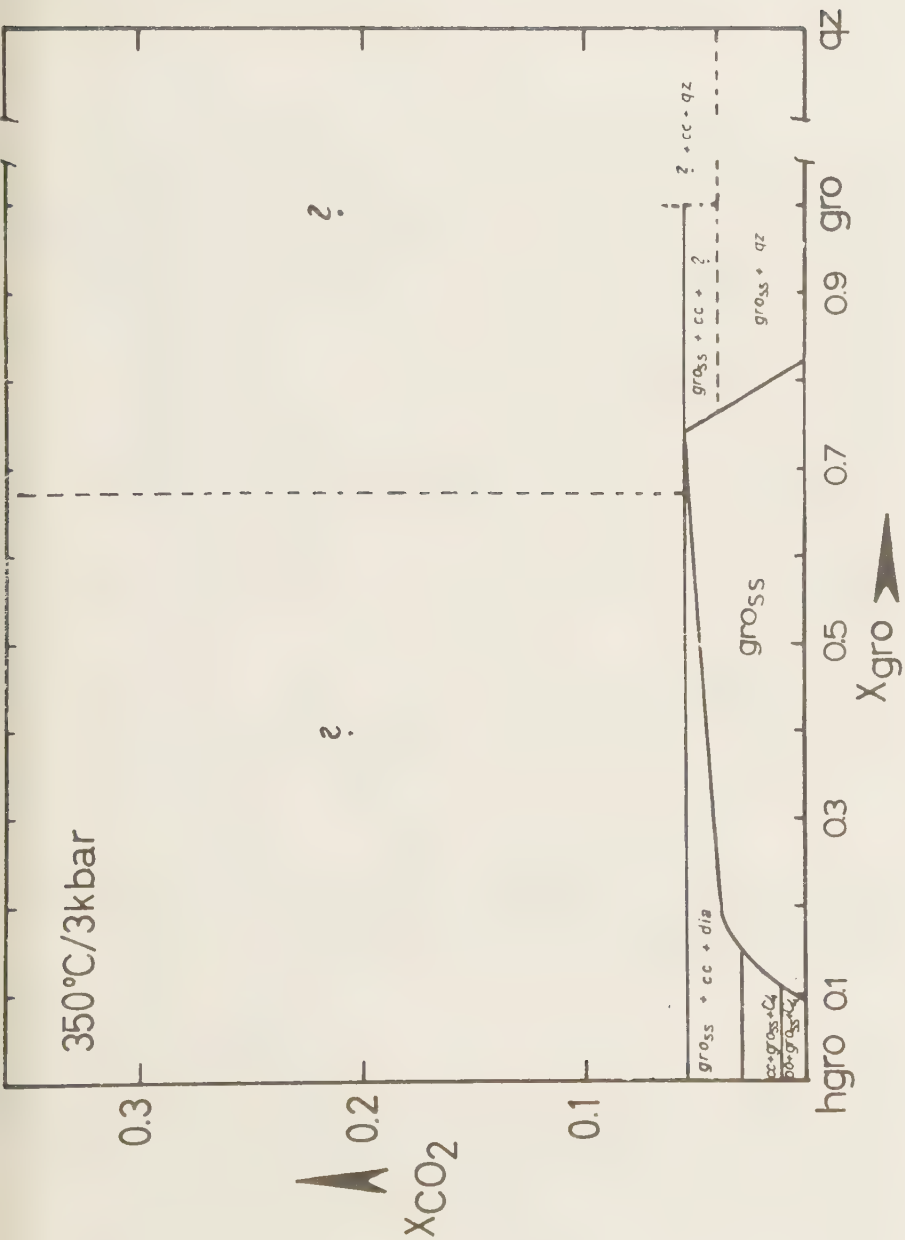


Abb. 31: Isobar-isothermer X_{gro} - X_{CO_2} - Schnitt bei 350°C/3kbar. Die Pfeile zeigen die Veränderung des initialen X_{CO_2} an und deuten in das Feld der ermittelten Phasenassoziation. Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O-CO_2 - Gasphase.

V.2.6. Isobarer T-X_{CO₂} - Schnitt bei P_f = 3kbar

Anhand der Ergebnisse von Kap. V.2.1. - 2.5. können in einem isobaren T-X_{CO₂} - Diagramm die Stabilität von Grossular_{ss} und damit des Grossular-Hydrogrossular-Mischkristallfeldes in Abhängigkeit von der koexistierenden H₂O-CO₂-Gasphase dargestellt werden. Abb. 32 zeigt das T-X_{CO₂}-Diagramm bei P_f = 3kbar. Dort sind schematisch die isobar-isothermen X_{gro} - X_{CO₂}-Schnitte für 600, 550, 490 und 410°C abgebildet, in denen nur die Ausdehnung des Grossular_{ss}-Feldes eingezeichnet ist. Durch das Einbeziehen uni- oder divarianter Reaktionen werden eine Reihe isobar-invarianten Punkte generiert, die auf der Zerfallskurve von Grossular-Mischkristallen liegen. Die Zusammensetzung der Grossular_{ss} wird bestimmt durch die Koexistenz von Quarz in den verschiedenen Zerfallsparagenesen.

Grossular_{ss} + CO₂ zerfällt oberhalb 620°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.2 gemäß Reaktion (GCW):



Der bei 620°C koexistierende Mischkristall hat eine Ca₃Al₂(OH)₁₂-Komponente ≤ 1 Mol%. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt Grossular_{ss} + CO₂ gemäß Reaktion (GC):



Den Schnittpunkt der Kurven von (GCW), (GC) und (QC) führt zu einem isobar-invarianten Punkt I_{GC1}, der auf der Kurve (QC) liegt. In I_{GC1} mündet auch die Reaktion (GQ), die die Koexistenz von Grossular_{ss} + Quarz beschränkt:



Bezüglich I_{GC1} ist (GQ) doppelt degeneriert, da [cc, CO₂] nicht beteiligt ist. Reaktion (QC) ist dreifach degeneriert, da [gro_{ss}, an, H₂O] an ihr nicht beteiligt sind und sie durchläuft I_{GC1} ohne Unstetigkeit. Auf (GC) ist [wo], an (GCW) ist [qz] nicht beteiligt. Die Kurven (QC) und (GQ) wurden mit Glg (5) anhand der Daten von GREENWOOD (1967b) und HUCKENHOLZ et al. (1975) berechnet. Die Lage von I_{GC1} wurde zu 620 ± 10°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.2 ± 0.01 bestimmt. Die Lage der Kurve (GC) und die Zusammensetzung der koexistierenden Grossular_{ss} wurden bei 600°C zu gro₉₈hgro₂, 550°C zur

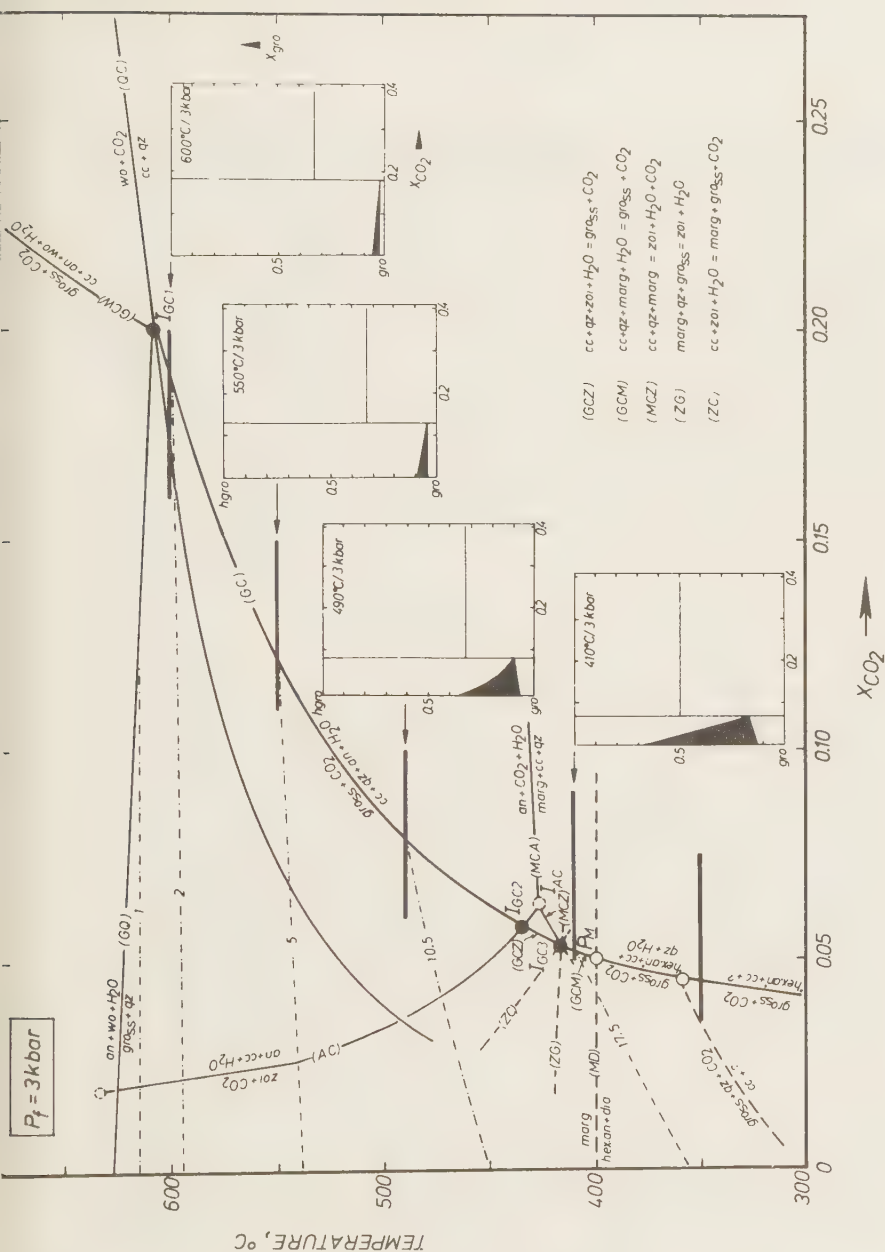


Abb. 32: Isobares T- X_{CO_2} -Diagramm für die Stabilität von

Grossular_{ss} in einer H₂O-CO₂-Gasphase bei 3kbar. Eingetragen sind die isobar-isothermen $X_{\text{gro}} - X_{\text{CO}_2}$ - Schnitte bei 600, 550, 490 und 410°C, in denen nur das Grossular_{ss}-Feld schematisch dargestellt ist. Strichpunktiert sind die Grossular_{ss}-

gro₉₅hgro₅ und 490°C zu gro_{89.5}hgro_{10.5} bei P_f = 3kbar bestimmt. Von GORDON & GREENWOOD (1971) wurde (GC) und (GCW) bei P_f = 2kbar bearbeitet. Dabei wurde der Verlauf von (GC) bei tiefen Temperaturen von GORDON & GREENWOOD (1971) berechnet, unter der Annahme, daß reiner Grossular an diesen Reaktionen beteiligt ist. Die Lichtbrechung von n = 1.73 und 1.731 für die koexistierenden Grossular nach Versuchsdaten belegen aller Wahrscheinlichkeit nach jedoch einen Einbau von Hydrogrossular-Komponente von 4 - 5 Mol%. Von HOSCHEK (1974) wurde die Reaktion (GCW) bei P_f = 1kbar bearbeitet. Aus seinen Daten wird nicht ersichtlich, ob auch hier Grossular_{ss} an der Reaktion beteiligt war. HELGESON et al. (1978) verzeichneten Diskrepanzen zwischen den thermodynamisch berechneten und den von HOSCHEK (1974) experimentell ermittelten Gleichgewichtsbedingungen. Sie erzielten eine bessere Übereinstimmung, wenn sie eine Ca₃Al₂(OH)₁₂-Komponente im Grossular in Betracht zogen und dadurch höhere Gleichgewichtstemperaturen und -X_{CO₂} errechneten. Die Kurve (GC) mündet bei 435 ± 10°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.06 ± 0.01 in den isobar-invarianten Punkt I_{GC2}. Dieser wird hervorgerufen durch die Inkompatibilität von Anorthit + Calcit + H₂O zugunsten von Zoisit + CO₂ gemäß Reaktion (AC), die von STORRE et al. (1982) bearbeitet wurde. Reaktion (AC) ist bezüglich I_{GC2} doppelt degeneriert, da [gro_{ss}, qz] nicht teilnehmen und durchläuft I_{GC2} ohne Unstetigkeit. I_{GC2} ist der Ursprung der von NEWTON (1966) und BOETTCHER (1970) bestimmten Reaktion (ZQ) gro_{ss} + an + H₂O = zoi + qz, an der [cc, CO₂] nicht beteiligt sind. Wie von STORRE (1971) hingewiesen, sind die Gleichgewichtsdaten für diese Reaktion widersprüchlich, und sie weist auch thermodynamische Inkonsistenzen (PERKINS et al. 1980). Aus diesem Grund wurde Reaktion (ZQ) nicht eingezeichnet. I_{GC2} ist der Ursprung für die Zerfallskurve von Grossular_{ss} + CO₂ gemäß Reaktion (GC2):



Die Kurve (GCZ) mündet bei 420 ± 10°C/3kbar, X_{CO₂} = 0.055 ± 0.01 in den isobar-invarianten Punkt I_{GC3}. Dieser wird generiert durch das Instabilwerden von Zoisit + CO₂ + H₂O gemäß folgender Reaktion (MCZ)



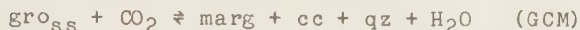
die von STORRE et al. (1982) bestimmt wurde. Die Kurve (MCZ)

mündet in den isobar-invarianten Punkt I_{AC} , in den die Kurven (AC) und die der Reaktion (MCA)

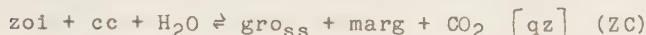


laufen. STORRE et al. (1982) bestimmten I_{AC} bei $430^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.065$.

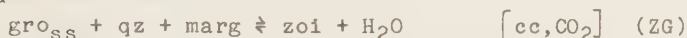
Unterhalb I_{GC3} zerfällt Grossular_{ss} + CO_2 gemäß folgender Reaktion (GCM):



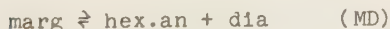
Phasentheoretisch müssen in den isobar-invarianten Punkt I_{GC3} neben den Kurven (GCM) [zoi], (GCZ) [marg], (CZ) [gro_{ss}] noch die folgenden Reaktionen münden:



und



Da an der Reaktion (ZG) Calcit und CO_2 nicht teilnehmen, muß diese Reaktion im CO_2 -freien CASH-System ablaufen und bedeutet die untere Stabilität des orthorhombischen Zoisits $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$. Die Reaktionstemperatur muß $\geq 420^\circ\text{C}$ bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$ sein. Dies steht nicht in Einklang mit Ergebnissen von LIOU (1971a), der bei $403^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ Zoisit als Zerfallsprodukt von Prehnit ermittelte. Von LIOU (1971a) wurde allerdings in seinen Experimenten natürlicher Zoisit mit kleinen Fe- und Mg-Gehalten verwendet. Dies impliziert, daß dieser Zoisit ein monokliner Zoisit (Clinozoisit) ist, da sich bereits bei geringen Fe- und Mg-Gehalten die monokline Strukturvariante von Zoisit bildet (SCHIFFMANN & LIOU, 1981). Auch der von STORRE & NITSCH (1974) in ihren Experimenten verwendete Zoisit war ein natürlicher Clinozoisit. Dies bedeutet, daß Clinozoisit offensichtlich zu tieferen Temperaturen hin stabil ist, als Zoisit, der bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{kbar}$ nur bis Temperaturen $\geq 420^\circ\text{C}$ existiert. Bei $410^\circ\text{C}/3\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.07$ hat der koexistierende Grossular_{ss} die Zusammensetzung $\text{gro}_{82.5}\text{hgro}_{17.5}$. Die Zerfallskurve (GCM) wird bei ca. $400^\circ\text{C}/3\text{kbar}$ von der metastabilen Reaktion (MD)



abgeschnitten (VELDE, 1971). Wie bereits diskutiert, ist

hexagonaler Anorthit bei diesen Temperaturen metastabil.

Unterhalb von P_M zerfällt Grossular_{ss} + CO₂ nach folgender Reaktion (GCH).



Reaktion (GCH) ist sicher nicht die thermodynamisch stabile Zerfallsreaktion von Grossular_{ss} + CO₂ in diesem Temperaturbereich. Statt hexagonalem Anorthit wären als Zerfallsprodukte Prehnit oder die Zeolithe Laumontit, Phillipsit, Gismondin, Chabasit oder Skolezit (die alle auf der Konode CaAl₂Si₂O₈-SiO₂-H₂O liegen) möglich. Das Stabilwerden einer Konode Calcit - Prehnit oder Zeolithe schneidet bei ca. 360°C/3kbar, $X_{CO_2} = 0.045$ die Koexistenz Grossular_{ss} + Quarz + CO₂ ab. Denn bei Experimenten bei $P_f = 3$ kbar, $X_{CO_2} = 0.04$ wurde unterhalb 350°C kein Grossular_{ss} in Paragenese mit Quarz festgestellt. Durch die Persistenz von hexagonalem Anorthit ist es nicht möglich, die stabilen Phasen zu ermitteln, die an den Reaktionen beteiligt sind, die unterhalb 400°C ablaufen. Bei 350°C/3kbar, $X_{CO_2} = 0.055$ hat der koexistierende Grossular_{ss} die Zusammensetzung $gro_{76.5}$ $hgro_{23.5}$.

Im isobaren T- X_{CO_2} - Diagramm sind zusätzlich noch die Isoplethen von Grossular_{ss} dargestellt, die mit Quarz + anderen Phasen koexistieren. Diese Isoplethen sind Projektionen tri-varianten Räume, deren Begrenzungen die verschiedenen divarianten Zerfallsreaktionen von Grossular_{ss} + CO₂ darstellen. Aus Abb. 32 wird deutlich, daß mit sinkender Temperatur und fallendem X_{CO_2} in der H₂O-CO₂-Gasphase die Grossular_{ss} immer Hydrogrossular-reicher werden.

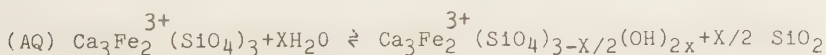
V.3. Einfluß von Fe^{3+} auf die Paragenese Grossular_{ss} + Quarz

V.3.1. Stabilität von Andradit-Hydroandradit-Mischkristallen im System $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

In der Natur tritt Grossular selten rein auf, und Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$). Deshalb ist es wichtig den Einfluß von Fe^{3+} auf die Paragenese Grossular_{ss} + Quarz zu untersuchen, wie dies von HUCKENHOLZ et al. (1981) für Temperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde. Die Stabilitätsbeziehungen auf der Konode Hydroandradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$)-Andradit- SiO_2 wurden bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ kbar, HM-Puffer, von NEUGEBAUER (1981) ermittelt und in Abb. 33 dargestellt. Es wird deutlich, daß Andradit wie Grossular dasselbe "hydrophile" Verhalten zeigt und bei tiefen Temperaturen in Anwesenheit von H_2O nicht stabil ist, sondern die Paragenese Hydroandradit - Andradit - Mischkristalle + Quarz. Der Einbau von $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$ in Andradit ist allerdings deutlich geringer als von $\text{Ca}_3\text{-Al}_2(\text{OH})_{12}$ in Grossular. So beträgt die Hydroandradit-Komponente im koexistierenden Andradit_{ss} bei $300^\circ\text{C}/1\text{kbar}$ 7 Mol%, bei $400^\circ\text{C}/1\text{kbar}$ 5 Mol%, bei $500^\circ\text{C}/1\text{kbar}$ 2 Mol% und bei $600^\circ\text{C}/1\text{kbar}$ 1 Mol%. Die Koexistenz von Andradit_{ss} + Quarz wird durch keine Reaktion begrenzt, da die Paragenese Andradit + Quarz bis zum Solidus inert ist (HUCKENHOLZ et al., 1981). Von HUCKENHOLZ & YODER (1971) konnten geringe Hydroandradit-Gehalte in Andradit bis zu Temperaturen von 1160°C und Drucken bis zu 20 kbar nachgewiesen werden.

Das Einphasenfeld von Andradit_{ss} weist eine geringere kompositionelle Ausdehnung auf, als das Einphasenfeld von Grossular_{ss}. Bewirkt wird dies durch die Tatsache, daß das Endglied Hydroandradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$ nicht existiert, sondern die Paragenese Portlandit + Hämatit/Magnetit stabil ist (KUZZEL, 1969; NEUGEBAUER, 1981).

Zur Überprüfung der Druckabhängigkeit der Austauschreaktion (AQ)



wurden von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) von 1 bis 7 kbar bei definiertem Sauerstoffpartialdruck (HM-Puffer) Experimente durchgeführt.

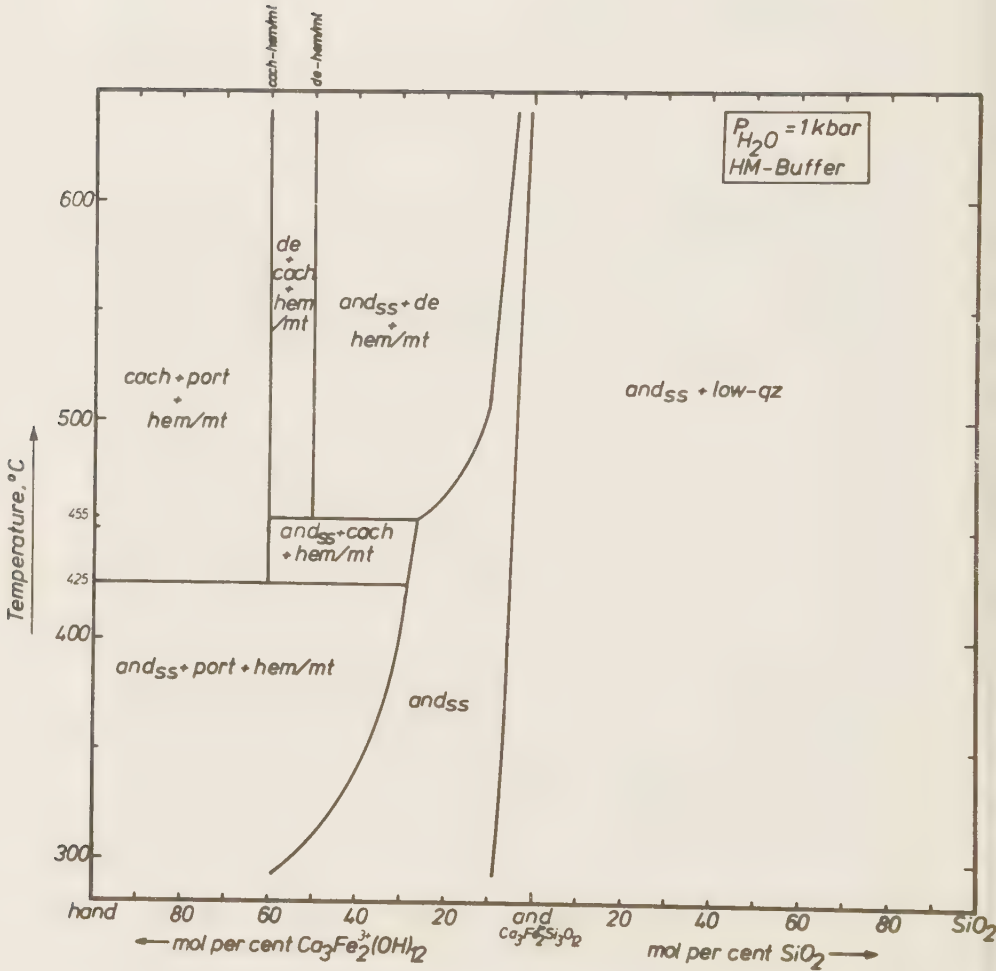


Abb. 33: Isobarer T-X-Schnitt der Konode Hydroandradit-Andradit-SiO₂ bei $P_{H_2O} = 1 \text{ kbar}$, Hämatit-Magnetit-Puffer nach NEUGEBAUER (1981).
(Abkürzungen s. Tab. 1.1) Alle Phasen koexistieren mit einer H₂O-Gasphase.

Die Ergebnisse sind in Abb. 34 dargestellt. Auf die bei tiefen Temperaturen träge Kinetik dieser Austauschreaktion wurde von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) eingegangen. In Abb. 34 ist deutlich zu sehen, daß der Gehalt an Hydroandradit-Komponente in Andradit_{ss}, der mit Quarz koexistiert, vom Druck abhängt. So wird mit steigendem Druck weniger Hydroandradit-Komponente eingebaut, wobei die Werte für 4.5kbar und 7kbar annähernd zusammenfallen. Dies bedeutet, daß Andradit_{ss} + Quarz-Paare nicht als möglicher druckunabhängiger Geothermometer benutzt werden kann.

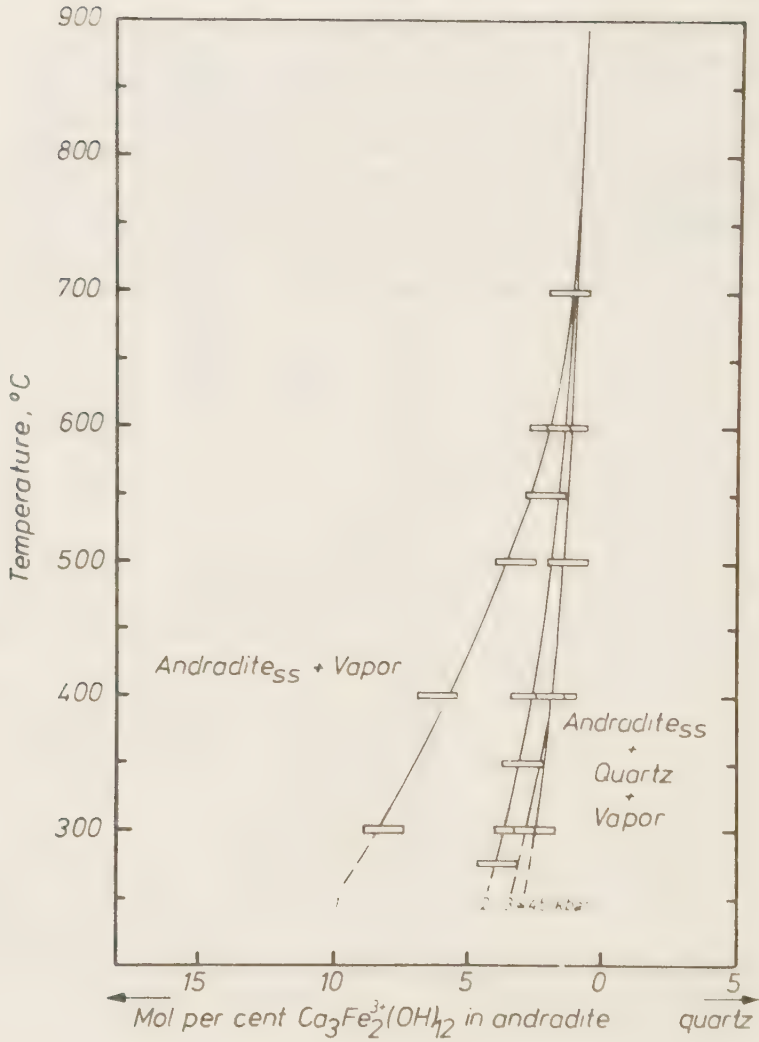


Abb. 34: Polybare T-X-Kurve der Austauschreaktion (AQ):
 $\text{and} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hand} + \text{qz}$
 bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1, 2, 3, 4.5$ und 7 kbar .
 (nach HUCKENHOLZ & FEHR (1982))

V.3.2. Einfluß von CO_2 auf die Stabilität von Hydrogranditen

Die in der Natur auftretenden intermediären Grandit-Hydrograndit-Mischkristalle (ZABINSKI, 1966; BELYANKIN & PETROV, 1941) können innerhalb des Modellsystems des Grandit-Quadrilaterals beschrieben werden. Unter dem Grandit-Quadrilateral versteht man das quaternäre System $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{-Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$, das von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) in Anlehnung an das Pyroxen-quadrilateral so genannt wurde. Die 4 bindenden binären Konoden dieses Systems wurden bereits bearbeitet. HUCKENHOLZ et al. (1974) ermittelten die Phasenbeziehungen auf der Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$, FEHR (1979) die auf der Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, NEUGEBAUER, (1981) die auf der Konode $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$ und von KUZEL (1968) wurden die Stabilitätsbeziehungen auf der Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{-Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$ untersucht. Intermediäre Grandit_{ss} wurden von LIOU (1973) und SHOJI (1975) synthetisiert. Von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) wurden die Phasenbeziehungen im Grandit-Quadrilateral bearbeitet. Deren Ergebnisse sind in Abb. 34 für den Druckbereich $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 - 7 \text{ kbar}$ dargestellt. Aufgrund der Aufspaltung der (10.4.0) und (10.4.2) - Reflexe der Grante schliessen HUCKENHOLZ & FEHR (1982) auf zwei verschiedene Grandit-phasen und somit auf eine Mischungslücke quaternärer Grandit_{ss}. Diese Mischungslücke, die Hydrogrossular-reiche Grossulare von Hydroandradit-armen Andraditen trennt, existiert im Druckbereich zwischen 3 - 7 kbar bis ca. 500°C. Bei 600°C ist der Solvus geschlossen und eine Grandiphasen koexistiert mit Quarz. Die Ursache für die nichtkomplette Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen kann in dem unterschiedlichen Hydratationsverhalten von Grossular und Andradit liegen, wie das in den Abb. 18 und 33 zum Ausdruck kommt. Dabei baut Andradit, der mit Quarz koexistiert, sehr viel weniger H_2O ein als Grossular in der gleichen Paragenese. Von KRAVCHUK (1981) wurden thermodynamisch, über das Modell einer isomorphen Mischung, Solvi bei anderen Granatmischreihen errechnet. Die Schließungstemperaturen der Solvi zwischen Grossular - Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) liegt nach KRAVCHUK (1981) bei 583°C, zwischen Grossular - Spessartin ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) bei 31°C und zwischen Spessartin - Pyrop bei 330°C, wobei diese Temperaturen für 1 atm gelten. Als Ursache für dieses nicht ideale Verhalten dieser Granatmischreihen sieht KRAVCHUK (1981) das Verhalten der Grossular-Komponente an.

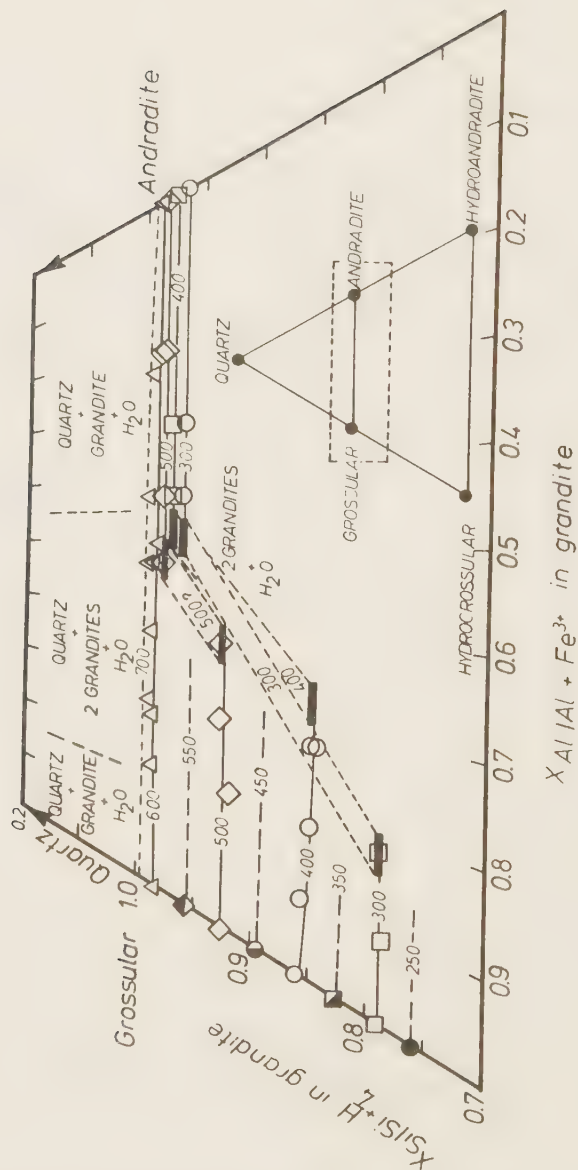
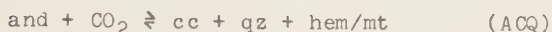


Abb. 35: Polythermes-polybares granditquadrilateral zwischen $P_{H_2O} = 3$ bis 7 kbar, Hämatit-Magnetit-Puffer. Die Isothermen für die Grandit-Zusammensetzungen, die mit Quarz koexistieren, sind von 250°C bis 700°C eingetragen nach HUCKENHOLZ & FEHR (1982) (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

Der Einfluß von CO_2 auf die Stabilität der Granate im Grandit-Quadrilateral ist von petrogenetischer Bedeutung, da in der Natur diese Granate sehr oft in metamorphisierten Karbonatgestein auftreten. Wie von TAYLOR & LIOU (1978) gezeigt, hat das X_{CO_2} einen starken Einfluß auf die Andradit-Stabilität. Denn bei sehr kleinem X_{CO_2} und tiefen Temperaturen ist Andradit + CO_2 nicht stabil und reagiert nach folgender Reaktion:



Reaktion (ACQ) gilt nur für Sauerstoffpartialdrucke, die dem HM-Puffer entsprechen. Für die Stabilität von Andradit ist neben dem X_{CO_2} in der Gasphase der Sauerstoffpartialdruck mitbestimmend (HUCKENHOLZ & YODER, 1971; GUSTAFSON, 1974; TAYLOR & LIOU, 1978). Für ein $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ ist im Druckbereich zwischen 2 und 5kbar Andradit nur bei Temperaturen $> 420^\circ\text{C}$ stabil. Dies steht in Einklang mit den beobachteten Ergebnissen bei $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$, die in Tab. 10 aufgeführt und in Abb. 35 und 36 dargestellt sind. Man sieht deutlich, daß sowohl bei 3 und 4.5kbar nur ein Grossular- und H_2O -reicher Grandit_{ss} stabil ist. Die bei $X_{\text{CO}_2} = 0$ beobachtete Mischungslücke existiert nicht. Die Ausdehnung des Grandit - Mischkristallfeldes wurde graphisch mit Hilfe der Gitterkonstanten nach Tab. 4 von HUCKENHOLZ & FEHR, (1982) in nicht - Quarz führenden Paragenesen bestimmt. Es zeigt sich, daß mit steigender Temperatur das Grandit_{ss}-Feld schrumpft, und der mit Quarz koexistierende Grandit_{ss} H_2O -ärmer wird.

Bei $P_f = 3\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ erstreckt sich das Grandit_{ss}-Feld bei 300°C von $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.72$ über $X_{\text{Al}} = 0.72$, $X_{\text{Si}} = 0.65$ bis $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.05$. Bei $P_f = 4.5\text{kbar}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.04$ hat bei 300°C das Grandit_{ss}-Feld die Ausdehnung von $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.72$ über $X_{\text{Al}} = 0.72$, $X_{\text{Si}} = 0.65$ bis $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0$. Dabei koexistiert der intermediäre Mischkristall mit Calcit, Quarz und Hämatit/Magnetit (bei einem Sauerstoffpartialdruck entsprechend dem HM-Puffer). H_2O -reichere Grandit_{ss} koexistieren nicht mehr mit Quarz, nur noch mit Calcit + Hämatit/Magnetit. Entlang der Konode Hydrogrossular-Hydroandradit ist die Paragenese Calcit + Diaspor + Hämatit/-Magnetit stabil.

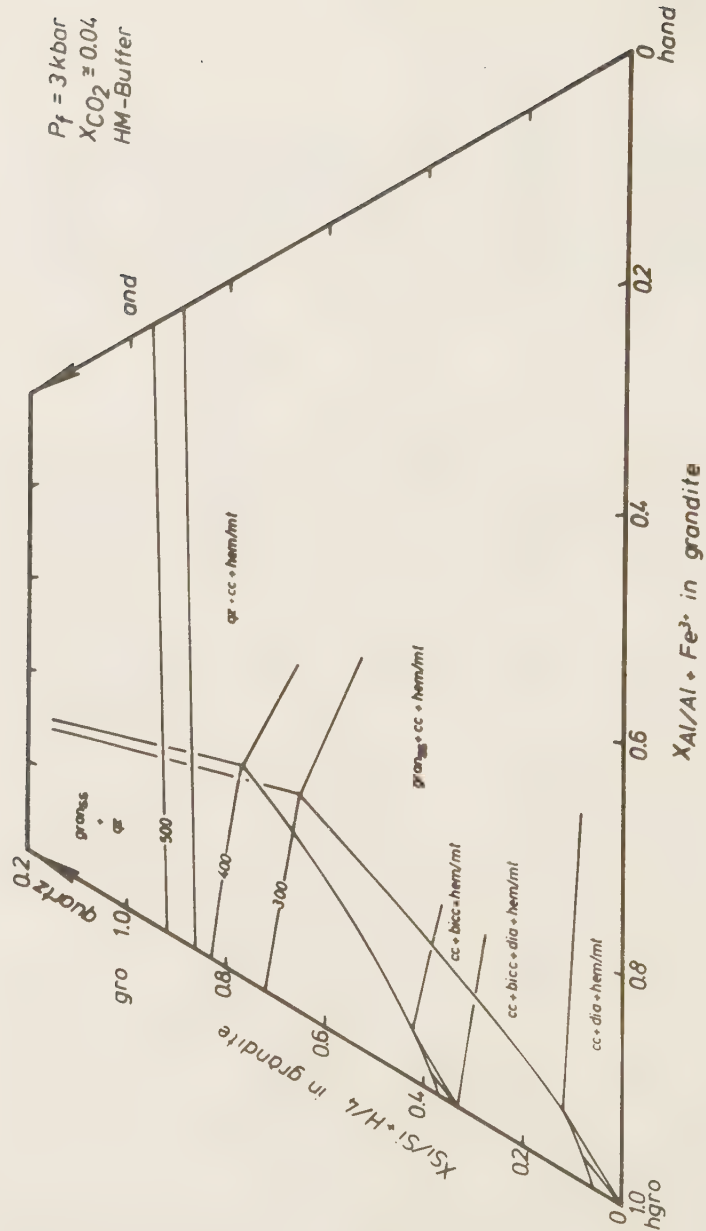


Abb. 36: Polythermes Grandit-Quadrilateral bei $P_f = 3 \text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ und Hämatit-Magnetit-Puffer. Eingetragen sind die Isothermen der Granditzusammensetzungen, die mit Quarz koexistieren (zwischen 300 bis 500°C). Alle Phasen koexistieren mit einer H_2O - CO_2 -Gasphase. (Abkürzungen s. Tab. 1.1).

Bei 400°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} \cong 0.04$ reicht das Grandit_{ss}-Feld von $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.83$ über $X_{\text{Al}} = 0.7$, $X_{\text{Si}} = 0.75$ bis $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.36$ und bei 400°C/4.5kbar, $X_{\text{CO}_2} = 0.04$ von $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.83$ über $X_{\text{Al}} = 0.7$, $X_{\text{Si}} = 0.75$ bis $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.45$. Zu SiO₂-ärmeren Zusammensetzungen ist kein Granat mehr stabil, sondern die Paragenese Bicchulit + Diaspor + Calcit + Hämatit/Magnetit. Wie ersichtlich wird, nimmt der Anteil der Andradit-Komponente mit steigender Temperatur nur gering zu, während der Anteil der Hydrograndit-Komponente drastisch abnimmt. Diese Grandit_{ss} weisen damit einen geringeren Andraditanteil auf als dies die entsprechenden Granate in einer reinen H₂O-Gasphase tun. Von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) wurde ein maximaler Einbau bei 400°C von 37 Mol/% Andradit ($X_{\text{Al}} = 0.63$) in Grandit_{ss} ermittelt.

Bei 500°C/3kbar, $X_{\text{CO}_2} \cong 0.04$ besteht ein lückenlose Mischbarkeit der Grandit_{ss}, wobei diese allerdings nur kleine Hydrogranditgehalte aufweisen. Das Mischkristallfeld reicht von $X_{\text{Al}} = 1$, $X_{\text{Si}} = 0.92$ und 0.86 bis $X_{\text{Al}} = 0$, $X_{\text{Si}} = 0.95$ und 0.90. Die Ursache für die lückenlose Mischbarkeit liegt darin, daß gemäß Reaktion (ACQ) Andradit und somit Andradit-reiche Grandit_{ss} in einer H₂O-CO₂-Gasphase stabil werden. Bei 500°C/4.5kbar, $X_{\text{CO}_2} = 0.04$ existiert vermutlich ein Solvus zwischen Grossular-reichen und Andradit-reichen Grandit_{ss}. Die Messung der (10.4.0) und (10.4.2)-Reflexe ist hier jedoch nicht eindeutig, da sowohl in diesem Winkelbereich Peaks von Calcit, Hämatit und Magnetit koinzidieren. Zudem tritt bei 500°C/4.5kbar, $X_{\text{CO}_2} \cong 0.04$ in den SiO₂-reichen Zusammensetzungen Clinozoisit ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$) auf, deren Al/Fe³⁺-Verhältnis röntgenographisch nicht bestimmt werden kann. Dadurch kann der Ansatzpunkt der Konode Grandit_{ss}-Clinozoisit nicht bestimmt werden.

Bei 600°C/4.5kbar, $X_{\text{CO}_2} \cong 0.04$ ist der Solvus wahrscheinlich geschlossen. Dies kann jedoch nur aufgrund von Analogieschlüssen vom CO₂-freien System angenommen werden, da Daten für 600°C/4.5kbar, $X_{\text{CO}_2} \cong 0.04$ nicht vorliegen.

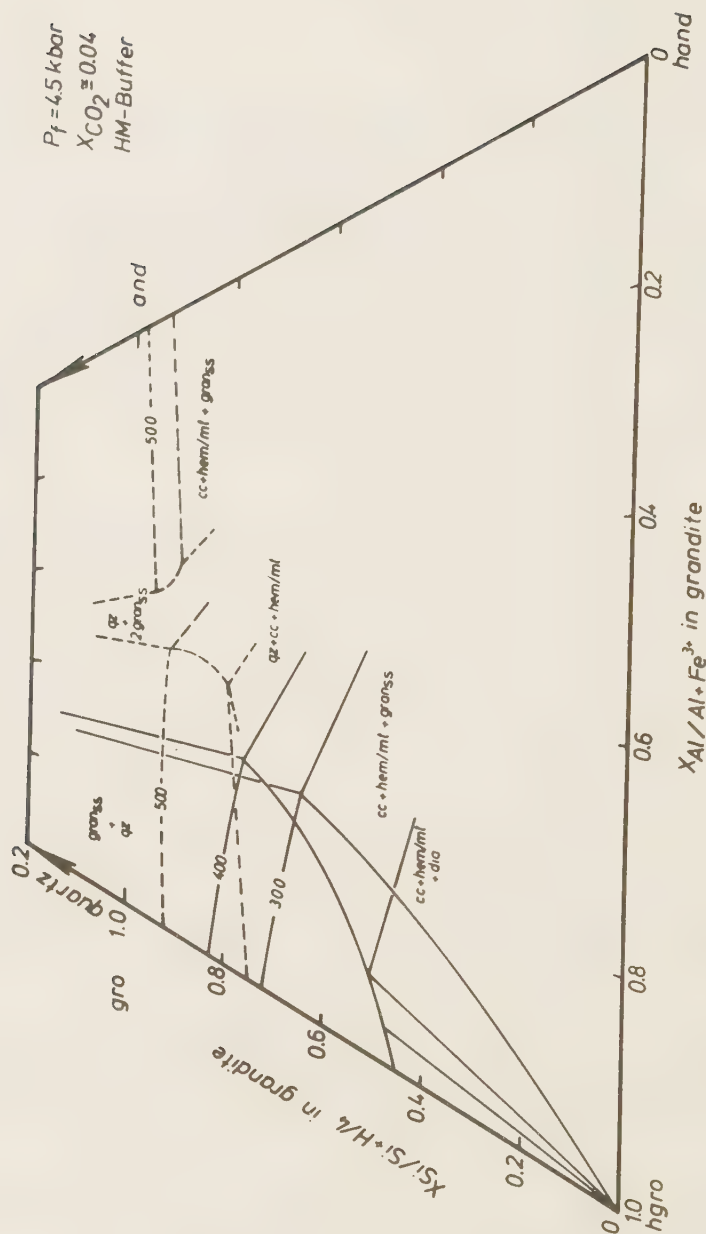


Abb. 37: Polythermes Grandit-Quadrilateral bei $P_f = 4.5 \text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 0.04$ und Hämatit-Magnetit-Puffer. Eingetragen sind die Isothermen der Granditzusammensetzungen, die mit Quarz koexistieren (zwischen 300 bis 500°C). Alle Phasen koexistieren mit einer $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gasphase. (Abkürzungen s. Tab. 1.1)

V.4. Partielle molare Volumina von Grossular in der Mischreihe Hydrogrossular-Grossular

Partielle molare Größen einer Komponente in der Mischung geben das Reaktionsverhalten dieser Komponente wieder. Um das Verhalten von Grossular in der Mischreihe mit Hydrogrossular besser zu verstehen, wurden die partiellen molaren Volumina von Grossular ermittelt. Für binäre Grandit-Mischreihen Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)-Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Grossular-Uwarowit ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) wurde dies von WASSERMANN et al. (1981) und (1982) gezeigt. In diesen Granaten werden Kationen auf Oktaederpositionen ausgetauscht. Die Mischreihe Grossular-Andradit ist nicht ideal und das Excess-Volumen ist negativ und ebenso wird das partielle molare Volumen von Grossular in dieser Mischreihe mit steigendem Andraditgehalt kleiner. Das partielle molare Volumen $\bar{V}_1$ der Komponente 1 in einer binären Mischung berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_{ss} - x_2 * \left(\frac{\partial \bar{V}_{ss}}{\partial x_2} \right) \quad (7)$$

$\bar{V}_{ss}$ = Molvolumen der Mischreihe

x_2 = Molenbruch der Komponente 2

Nach CRESSEY (1980) bedeutet ein negatives Excess -Volumen die Bildung einer stabilen Granatphase mit einer anderen Struktur, als die der reinen Endglieder. Von TAKEUCHI et al. (1982) konnte dies für 3 natürliche intermediäre Glieder der Mischreihe Grossular - Andradit ($\text{gro}_{68}\text{and}_{32}$, $\text{gro}_{80}\text{and}_{20}$, $\text{gro}_{42}\text{and}_{58}$) nachgewiesen werden. Einkristallaufnahmen ergaben eine orthorhombische Symmetrie mit der Raumgruppe Fddd. Die Ursache liegt nach TAKEUCHI et al. (1982) in Ordnungs-Unordnungs-Übergängen bei der Besetzung der oktaedrischen Position mit Al und Fe^{3+} in der Struktur.

Von DEMPSEY (1980) wurde der Einfluß der Kationenverteilung auf den 8-fach koordinierten Plätzen in der Granatstruktur untersucht. Er ermittelte für einen synthetischen Granat der Zusammensetzung $\text{Pyrop}_{90}\text{Grossular}_{10}$ anhand von Einkristallaufnahmen die kubische Raumgruppe $\text{I}2_13$.

Kristallographisch wurde bisher noch nie der Einfluß von Platzwechselvorgängen auf den Tetraederpositionen in der Granatstruktur untersucht, wenn formal $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 4 \text{H}^+$ ausgetauscht werden. In Abb. 38 ist das partielle molare Volumen von Grossular in der Mischreihe Grossular-Hydrogrossular dargestellt, berechnet nach Glg (7). Deutlich verringert sich das partielle molare Volumen von Grossular mit zunehmender Hydrogrossularkomponente. Bewirkt wird dies durch die negativen Excess - Volumina der Mischkristalle. Deutlich zu sehen sind auch die Änderungen der Steigung der Kurve bei $X_{\text{gro}} = 0.35$ und 0.7 . Das partielle molare Volumen von Grossular nimmt bis $X_{\text{gro}} = 0.7$ sehr viel weniger stark ab, als zwischen $X_{\text{gro}} = 0.7$ und 0.3 . Bei $X_{\text{gro}} = 0.35$ und 0.65 , was dem Austausch von $2(\text{SiO}_4) \rightleftharpoons 2(\text{OH})_4$, bzw. $1(\text{SiO}_4) \rightleftharpoons 1(\text{OH})_4$ entspricht, weist die Kurve Minima auf. Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Nach CRESSEY (1980) würde dieses Verhalten die Existenz einer anderen Struktur der Mischkristallen fordern, als dies die reinen Endglieder besitzen. Sowohl Grossular als auch Hydrogrossular kristallisieren in der Raumgruppe Ia3d. Die Ursache in einer unterschiedlichen Struktur intermediärer Mischkristalle kann in Ordnungs - Unordnungs - Übergängen beim Einbau von (O_4H_4) -Gruppen in die Grossularstruktur liegen. Da die 4 Protonen nicht in der Tetraederlücke des Si sitzen, sondern jeweils annähernd auf den Flächenmitten des Sauerstofftetraeders (BARTL, 1969), würde ein statistischer oder geordneter Einbau der Protonen natürlich auch die Koordinationspolyeder der anderen Kationen auf den Oktaeder- oder Dodekaederpositionen beeinflussen. Das dies der Fall sein kann, wird durch Mößbauer-Spektroskopie eines synthetischen Hydroandradit-Andradit-Mischkristalls der Zusammensetzung $\text{and}_{90}\text{and}_{10}$ nahegelegt. Die Spektren zeigen, daß alles Fe^{3+} auf Oktaederposition sitzt (AMTHAUER, persönliche Mitteilung). Auffallend ist die Asymmetrie des Dubletts, wobei die Intensität der Bande bei höheren Geschwindigkeiten etwas höher ist gegenüber der bei niedrigeren Geschwindigkeiten. Als mögliche Ursache kann hier eine Verzerrung der Oktaederposition zu suchen sein, die durch einen geordneten Einbau der Protonen in die Andraditstruktur hervorgerufen wird. Dies würde gegen eine Raumgruppe Ia3d für den Mischkristall sprechen, da unterschiedliche Oktaederpositionen vorliegen würden. In Analogie zur Mischreihe Grossular-Hydrogrossular und in Anbetracht des Verhaltens des partiellen molaren Volumens von Grossular kann auch hier ein geordneter Einbau der

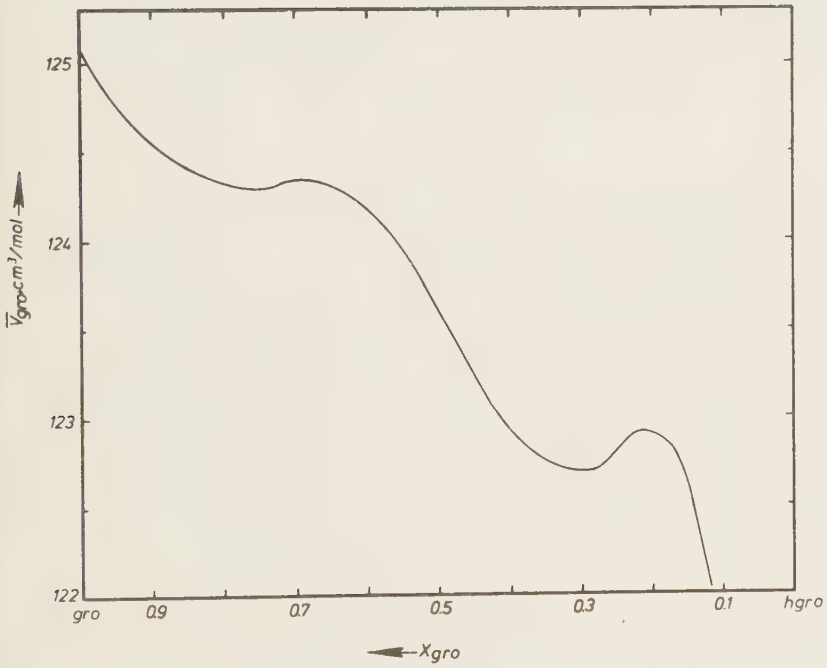


Abb. 38: Partielles molares Volumen von Grossular ($\bar{V}_{gro}$) in der Mischreihe Grossular-Hydrogrossular.

(O_4H_4)-Gruppen vermutet werden. Die würde zu einer Symmetrierniedrigung für intermediäre Grossular_{ss} führen. Eine genaue Klärung dieser Fragen bedarf jedoch weiterer kristallographischer Bearbeitung. Interessant zu klären wäre auch der Einfluß eines gekoppelten Austausches auf Oktaeder- und Tetraederpositionen, wie dies in den Hydrogranditen stattfindet ($Al \rightleftharpoons Fe^{3+}$ und $Si^{4+} \rightleftharpoons 4H^+$). Hier scheint bei tiefen Temperaturen für intermediäre Zusammensetzungen keine stabile Granatstruktur zu existieren, wie sich dies in dem ermittelten Solvus im Grandit-Quadrilateral ausdrückt (HUCKENHOLZ & FEHR, 1982).

VI. Petrogenetische Anwendung

Wie aus den vorhergehenden Ergebnissen ersichtlich ist, weisen nicht nur Grossular und Andradit, sondern auch Granate ein "hydrophiles" Verhalten auf, in dem (SiO_4) - Gruppen gegen (O_4H_4) -Gruppen in der Struktur ersetzt werden. Dieses Verhalten zeigen solche Granate nicht nur im Experiment, sondern auch in der Natur, wie dies Analysen belegen (SOBOLEV, 1964). Doch nicht nur Al- und Fe^{3+} -haltige Hydrograndite treten natürlich auf, sondern auch Mischkristalle mit Cr-Gehalten (HEFLIK & ZABINSKI, 1968; FORD, 1970), die mit dem Namen Hydrograndit belegt werden. Bekannt sind auch Ti-haltige Hydrograndite mit zum Teil beträchtlichen Ti-Gehalten (BASSO et al., 1981; ONUKI et al., 1980).

Grossular-Hydrogrossular-Mischkristalle

Natürliche Grossular-reiche Hydrograndite treten bevorzugt in Rodingiten auf, untergeordnet in hydratisierten Kalksilikatfelsen. Dies sind in der Regel Gesteine, die sich durch einen Si-Defizit auszeichnen. Es ist deshalb nur in wenigen Fällen möglich, das Grossular_{ss}-Quarz-Thermometer (HUCKENHOLZ & FEHR, 1982) für natürliche Paragenesen anzuwenden. Von MASON (1957) wird das Auftreten von Grossular-Hydrogrossular-Mischkristallen in Tokatoka, Neuseeland beschrieben. Dort entstand ein Kalksilikatfels durch die Kontaktmetamorphose von andesitischen Magma mit umlagernde Kalken. Diese Kontaktgesteine wurden retrograd hydratisiert, und es entstanden Grossular_{ss} mit Cristobalit und Opal in der Paragenese. Diese Grossular_{ss} besitzen eine Gitterkonstante von $a_0 = 11.95 \text{ \AA}$ bis $12.24 \text{ \AA}$. Dies entspricht Hydrogrossulargehalten von 17 bis 39 Mol%, und sind somit die höchsten, die in der Natur angetroffen werden. Wendet man hier das Grossular_{ss} - Quarz - Thermometer an, so resultieren Temperaturen von $360 \pm 10^\circ\text{C}$ (berechnet nach Glg (1), Tab. 7 von HUCKENHOLZ & FEHR, 1982). Diese sehr tiefe Temperatur von 13°C für einen Mischkristall mit 39 Mol% $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ Komponente ist nicht unwahrscheinlich, da als koexistierende SiO_2 -Phase Opal auftritt, der sich bei sehr tiefen Temperaturen bereits bildet.

Von WARES & MARTIN (1980) wird Grossular_{ss} mit $a_o = 11.893 \text{ \AA}$ in Rodingiten der Jeffrey Mine, Asbestos, Kanada beschrieben, der sich trotz hoher Si-Aktivitäten in einer alkalischen, fluiden Phase während der Rodingitisierung gebildet hat. Weitere Vorkommen von Grossular_{ss} in Rodingiten werden von QAISER et al. (1970), PABST et al. (1977) (zusammen mit Vuagnatit, Vesuvian und Chlorit), SARP et al. (1977) (zusammen mit Prehnit, Calcit, Vuagnatit und Chantalit) beschrieben. Da Chantalit und Vuagnatit im Rahmen der Experimente bis zu Drucken von 4.5kbar nicht gefunden wurde, läßt vermuten, daß sich diese Paragenesen bei Drucken $> 4.5\text{kbar}$ gebildet haben. Dies bestätigt die Annahme von SARP & DEFERNE (1978), die als Druckbedingungen 2 - 10kbar, als Temperaturbedingungen 300 - 500°C für Rodingite annehmen. Von SARP & DEFERNE (1978) wird als mögliche Bildungsreaktion von Grossular_{ss} in Rodingiten das Einwirken von Ca-reichen H₂O-Lösungen auf Anorthit angenommen.

Bei der Rodingitisierung herrschen offensichtlich CO₂-freie bis -arme Bedingungen für die Bildung von Grossular_{ss}. In CO₂-armen Milieus wurden Grossular_{ss} in Rodingiten von Lanzo, Italien von BENTE & LENSCH (1981) gefunden. Dort treten diese Granate in verschiedenen Stadien der Rodingitisierung eines Gabbro auf. So fanden BENTE & LENSCH (1981) Grossular_{ss} als Säume um Pseudomorphosen von Hornblende, Chlorit und Talk nach Klinopyroxen bei beginnender Rodingitisierung. Bei weiterer Zunahme tritt Grossular_{ss} zusammen mit Zoisit und Chlorit auf, bis schließlich ein reines Grossular_{ss}-Zoisit Gestein resultiert. BENTE & LENSCH (1981) schätzten als Bildungsbedingungen 300 - 400°C/3-4kbar ab. Da Zoisit beteiligt ist, müssen niedrige X_{CO₂} vorhanden sein. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Temperaturen für diese Paragenese liegen bei 400 - 440°C (s.Kap. V.2.1.) und stehen somit in guter Übereinstimmung. Von HEUSS - ASSBICHLER (1982) wird Grossular-reicher Grandit (X_{Al} = 0.9, X_{Si} = 0.67) zusammen mit Calcit, Vesuvian, Bicchulit und Thomsonit als Hydratationsprodukt von Gehlenit-reichem Melilith von Monzoni, Italien beschrieben. Dies entspricht der experimentell bestimmten Paragenese gross + bicc + cc, und würde Temperaturen von 420°C bei P_f = 2kbar, X_{CO₂} = 0.04 bedeuten. Grossular_{ss} werden weiter von NISSEN (1972) in retrogradem Marmor beschrieben, von NISSENBAUM et al. (1977) in metasomatisch überprägten Kontakten von Evaporiten und Kalken zu Basalt.

Andradit - Hydroandradit - Mischkristalle

Mischkristalle der Reihe Andradit-Hydroandradit wurden von PETERS (1965) beschrieben. Der Granat findet sich in einem Serpentin und wird von Calcit begleitet. Der aus Gitterkonstanten berechnete Wert von 4.7 Mol% $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$ -Komponente stimmt sehr gut mit dem Analysenwert überein. Von COOMBS et al. (1977) wurden Andradit_{ss} + Quarz aus niedriggradig metamorphisierten Vulkaniten beschrieben. Von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) konnte hier die Anwendbarkeit des Andradit_{ss} - Quarz - Thermometers demonstriert werden. Weitere Vorkommen von Andradit_{ss} + Quarz werden von EVEN et al. (1973) in Spiliten und von HUCKENHOLZ & FEHR (1982) aus Marmoren beschrieben.

Intermediäre Hydrograndit-Mischkristalle

Intermediäre Hydrograndite wurden aus Rodingiten von BEZZI et al. (1968) beschrieben mit der Zusammensetzung $\text{gro}_{56}\text{and}_{34}\text{hibsch}_{10}$, sowie von SHOJI, (1975) aus hydratisierten Skarnen aus Japan. Von COOMBS et al. (1977) werden Granate mit der annähernden Zusammensetzung $\text{gro}_{50}\text{and}_{50}$ aus Metabasiten beschrieben. Ti-reiche, Andradit-reiche Hydrograndite werden in Rodingiten des Voltri Ophiolitmassivs, Ligurien (BASSO et al., 1981) und aus metasomatisch überprägten Ultrabasiten beschrieben (ONUKI et al., 1980). Von ONUKI et al. (1980) wurden die Bildungsbedingungen auf 300 - 400°C/P = 4-7 kbar abgeschätzt, wobei geringe CO₂- und O₂-Partialdrucke geherrscht haben. Die Annahme eines Solvus im Hydrograndit - quadrilateral stützen natürliche Vorkommen, wo zwei Granate koexistieren. Von HONNOREZ & KIRST (1975) wurden zwei koexistierende Granditgranate aus Rodingiten des mittelozeanischen Rückens beschrieben, sowie von DUFFIELD & BEESON (1973) aus Rodingiten des Amador County, Californien. Verwachsungen von 2 unterschiedlichen Granditen mit Vesuvian wurden in rodingitisiertem Gabbro von Ab-Barigh, Iran gefunden (ALBERTI et al., 1976). Von ZABINSKI (1966) wurden Grandite erwähnt, die einen Andradit-reichen Kern und Grossular- und H₂O-reiche Säume besitzen. Diese befinden sich in metasomatisierten Marmoren (Marianska Hora, CSSR und Nikorzuminda, Kaukasus). Diese Hydrograndite sind sehr innig mit Vesuvian, Prehnit und Zoisit verwachsen. Das sehr häufige gemeinsame Auftreten von Grossular-reichem Hydrograndit mit Vesuvian deutet in den durchgeführten Experimenten die

Existenz Mg-freien Vesuvian an, dessen Zusammensetzung nahe $\text{gro}_{85}\text{hgr}_{015}$ liegt. Diese beschriebenen Vorkommen von 2 Hydrogranditen wurden alle unter Bedingungen gebildet (tiefe Temperaturen, sehr geringer bis praktisch kein CO_2 -Partialdruck), die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen stehen. Geringe X_{CO_2} in der Gasphase verhindern die Bildung Andradit-reicher Hydrograndite bei tiefen Temperaturen. Dies kann anhand natürlicher Vorkommen bestätigt werden. Von HALL (1981) werden Grossular-reiche Hydrograndite ($X_{\text{Si}} < 1$, $X_{\text{Al}} = 0.80$) aus Skarnen beschrieben, die einer Ca-Metasomatose unterzogen werden. Begleitet werden die Granate von Prehnit und Pektolith. Die geschätzten Bildungsbedingungen sind $< 550^\circ\text{C}/2\text{kbar}$. Dies steht in Einklang mit den experimentellen Befunden, die für 3kbar Temperaturen zwischen $400\text{--}500^\circ\text{C}$ erbringen für Paragenesen von Grossular-reichen Hydrogranditen ohne Beteiligung von Quarz. Die unveränderten Hochtemperaturskarne zeigen dagegen lückenlose Mischungsverhältnisse zwischen Grossular und Andradit. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von HUCKENHOLZ & FEHR, (1982), daß bei hohen Temperaturen mit steigenden X_{CO_2} Andradit-reiche Grandite stabil sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß, in Einklang mit Beobachtungen aus Natur und Experiment, Hydrograndite nur unter solchen Bedingungen auftreten, die gekennzeichnet sind durch große Druckbereiche (bis 10kbar), niedrige Temperaturen und niedrige CO_2 -Partialdrucke. Dies gilt für die 3 Gruppen von Gesteinen, in denen natürliche Hydrograndite gefunden werden: Rodingite, hydratisierte Kalksilikatfelse oder Skarne und hydratisierte basische Gesteine. Man wird natürliche Hydrograndite also nur in Bereichen retrograder Metamorphose oder in Bereichen der Versenkungsmetamorphose erwarten können.

Die Si-armen Zusammensetzungen im Granditquadrilateral sind in der Natur nicht verwirklicht, spielen jedoch für die Zementchemie eine wichtige Rolle. Denn die Phasenbeziehungen in Portland- oder Schlackenzementen, wo Si-arme Hydrograndite auftreten, sind von großer Bedeutung für das Festigkeitsverhalten dieser Zemente bei mäßigen bis hohen Drucken und tiefen Temperaturen.

VII. Tabellen

Tabelle 1: Verzeichnis der im Text verwendeten Abkürzungen

Tabelle 1.1.: Verzeichnis der im Text verwendeten Abkürzungen der Minerale.

an	Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
and	Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$)
AS	Alumosilikat (Al_2SiO_5)
bicc	Bicchulit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
bred	Bredigit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$)
cach	Calciochondroit ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$)
$\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
cc	Calcit (CaCO_3)
cor	Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
czoi	Clinozoisit ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$)
de	Dellait ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O}$)
dia	Diaspor ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$)
gehl	Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)
gran	Granditmischkristalle ($\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_3$)
gran _{ss}	Hydrogranditmischkristalle
gro	Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)
gro _{ss}	Grossular-Hydrogrossular-Mischkristalle
hand	Hydroandradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}$)
hem	Hämatit (Fe_2O_3)
hex.an	Hexagonaler Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
hgro	Hydrogrossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)
kao	Kaolinit ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)
larn	Larnit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$)
law	Lawsonit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
marg	Margarit ($\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)
me	Mecinit ($3 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$)
mt	Magnetit (Fe_3O_4)
port	Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
pre	Prehnit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
pyro	Pyrophyllit ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
$\alpha\text{-qz}$	Hoch-Quarz (SiO_2)
$\beta\text{-qz}$	Tief-Quarz (SiO_2)
ves	Mg-freier Vesuvian ($\text{Ca}_{42.87}\text{Al}_{24.26}\text{Si}_{32.89}\text{O}_{134.2}(\text{OH})_{21.57}$)
wai	Wairakit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
wo	Wollastonit ($\beta\text{-CaSiO}_3$)
zoi	Zoisit ($\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$)
L	Schmelze
V	H_2O -Gas, H_2O - CO_2 -Gas

Tabelle 1.2: Verzeichnis der im Text verwendeten Abkürzungen
thermodynamischer Größen

f	Fugazität eines Gases
$\Delta G_{f,298}$	freie Gibbs'sche Enthalpie der Bildung bei Standardbedingungen (298.15K/ 1 atm)
$\Delta G_{r,s}^{T,1}$	freie Gibbs'sche Enthalpie der Reaktion der Festkörper bei T und 1 atm
$\Delta G_r^{P,T}$	freie Gibbs'sche Enthalpie der Reaktion bei P und T
$\Delta G_{r,s}^{P,T}$	freie Gibbs'sche Enthalpie der Reaktion der Festkörper bei P und T
$\Delta H_{f,298}$	Enthalpie der Bildung bei Standardbedingungen (298.15K/ 1 atm)
$\Delta H_{r,s}^{298,1}$	Enthalpie der Reaktion der Festkörper, normiert auf Standardbedingungen (298.15 K/1 atm)
$\Delta H_r^{T,1}$	Enthalpie der Reaktion bei T und 1 atm
R	Allgemeine Gaskonstante
$\Delta S_{f,298}$	Entropie der Bildung bei Standardbedingungen (298.15K/1 atm)
$\Delta S_{r,s}^{298}$	Entropie der Reaktion der Festkörper, normiert auf Standardbedingungen (298.15 K/1 atm)
ΔS_r^T	Entropie der Reaktion bei T
T	Absolute Temperatur
V	Molvolumen
ΔV_s	Reaktionsvolumen der Festkörper

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Grossular - Hydrogrossular - Mischkristalle

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Gew%
gro ₁₀₀ hgro ₀ (HGS1)	37,35	22,64	40,01	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃				
gro ₉₀ hgro ₁₀ (HGS2)	38,91	23,58	37,51	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2,7} (OH) _{1,2}				
gro ₈₅ hgro ₁₅ (HGS3/2)	39,74	24,08	36,18	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2,55} (OH) _{1,8}				
gro ₈₀ hgro ₂₀ (HGS3)	40,60	24,61	34,79	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2,4} (OH) _{2,4}				
gro ₇₀ hgro ₃₀ (HGS4)	42,45	25,72	31,83	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2,1} (OH) _{3,6}				
gro ₆₇ hgro ₃₃ (HGS5)	43,10	26,12	30,78	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₂ (OH) ₄				
gro ₆₀ hgro ₄₀ (HGS6)	44,47	26,95	28,58	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1,8} (OH) _{4,8}				
gro ₅₀ hgro ₅₀ (HGS7)	46,69	28,30	25,01	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1,5} (OH) ₆				
gro ₄₀ hgro ₆₀ (HGS8)	49,15	29,79	21,06	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1,2} (OH) _{7,2}				
gro ₃₃ hgro ₆₇ (HGS9)	50,94	30,87	18,19	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈				
gro ₃₀ hgro ₇₀ (HGS10)	51,88	31,44	16,67	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0,9} (OH) _{8,4}				
gro ₂₀ hgro ₈₀ (HGS11)	54,94	33,29	11,77	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0,6} (OH) _{9,6}				
gro ₁₀ hgro ₉₀ (HGS12)	58,37	35,38	6,25	
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0,3} (OH) _{10,8}				
gro ₀ hgro ₁₀₀ (HGS13)	62,27	37,73	-	
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂				
gro ₉₀ qz ₁₀ (GQ1)	36,81	22,31	40,89	
gro ₈₀ qz ₂₀ (GQ2)	36,15	21,91	41,95	
Zusammensetzung des Mg-freien Vesuvians				
Ca _{42.87} Al _{24.26} Si _{32.89} O _{134.2} (OH) _{21.57}				
ves	42,83	22,02	35,16	

Tabelle 3:

Ergebnisse für die Reaktion: $3\text{hgro} \rightleftharpoons 5\text{port} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$
 Ausgangsmischung: $\text{hgro} + \text{port} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$

P[kbar]	T[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse*)
0.5	233	18	hgro ⁺
0.5	243	21	port ⁺ , C ₄ A ₃ H ₃ ⁺ , H ₂ O ⁺
3	298	20	hgro ⁺
3	310	15	port ⁺ , C ₄ A ₃ H ₃ ⁺ , H ₂ O ⁺
4	328	13	hgro ⁺
4	338	17	port ⁺ , C ₄ A ₃ H ₃ ⁺ , H ₂ O ⁺

Gleichgewichtsbedingungen: 0.5kbar/238 ± 5°C;
 3kbar/303 ± 5°C;
 4kbar/333 ± 5°C

*)+: Zunahme einer Phase, bei H₂O gravimetrisch, bei kristallinen Phasen röntgenographisch ermittelt.

Tabelle 4: Ergebnisse zur Stabilität von Mg-freiem Vesuvian

Reaktion (V1) bzw.(V8): Ausgangsmaterial $de + gro_{ss} + gehl$
/ $bicc + wo + H_2O$

P[kbar]	T[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse*)
0.8	650	21	$de^+, gro_{ss}^+, bicc^-$
0.8	670	77	$wo^+, gehl^+, H_2O^+$
1.3	660	77	de^+, gro_{ss}^+
1.3	640	23	$wo^+, gehl^+, H_2O^+$

Gleichgewichtsbedingungen: 660°/0.8kbar; 650°C/1.3kbar

Reaktion (V2): Ausgangsmaterial $ves + gro_{ss} + bicc + de + H_2O$

P[Kbar]	T[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse
1.8	580	28	$gro_{ss}^+, bicc^+, de^+, H_2O^+$
1.8	600	21	ves^+
2	575	30	$gro_{ss}^+, bicc^+, de^+, H_2O^+$
2	590	67	ves^+
3	535	17	$gro_{ss}^+, bicc^+, de^+, H_2O^+$
3	545	19	ves^+
4	520	13	$gro_{ss}^+, bicc^+, de^+, H_2O^+$
4	540	18	ves^+

Gleichgewichtsbedingungen: 590°C/1.8kbar; 583°C/2kbar;
540°C/3kbar; 530°C/4kbar

Reaktion (V3): Ausgangsmaterial $gro_{ss} + de + wo + ves + H_2O$

P[Kbar]	T[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse
1.5	630	36	gro_{ss}^+, de^+, H_2O^+
2	600	26	gro_{ss}^+, de^+, H_2O^+
2	640	21	ves^+, wo^+
3	580	29	gro_{ss}^+, de^+, H_2O^+
3	610	15	ves^+, wo^+
4	570	18	gro_{ss}^+, de^+, H_2O^+
4	610	10	ves^+, wo^+

Gleichgewichtsbedingungen: 620°C/2kbar; 595°C/3kbar;
590°C/4kbar.

Reaktion (V4) bzw. (V6): Ausgangsmaterial ves + de + gehl /
bicc + wo + H₂O

P[Kbar]	T[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse
1.6	650	13	ves ⁺ , de ⁺ , bicc ⁻
2	660	26	ves ⁺ , de ⁺
2	670	26	keine Reaktion
2	680	28	gehl ⁺ , wo ⁺ , H ₂ O ⁺
3	710	63	ves ⁺ , de ⁺
3	720	45	gehl ⁺ , wo ⁺ , H ₂ O ⁺
4	740	10	ves ⁺ , de ⁺
4	765	14	gehl ⁺ , wo ⁺ , H ₂ O ⁺

Gleichgewichtsbedingungen: 670°C/2kbar; 715°C/3kbar;
753°C/4kbar

Reaktion (V5) bzw. (V7): Ausgangsmaterial ves + gro_{ss} + gehl
/ bicc + wo + H₂O

P[Kbar]	T[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse
2	680	26	ves ⁺
2	690	67	gro _{ss} ⁺ , gehl ⁺ , wo ⁺ , H ₂ O ⁺
3	745	14	ves ⁺
3	755	25	gro _{ss} ⁺ , gehl ⁺ , wo ⁺ , H ₂ O ⁺
4	800	18	ves ⁺
4	830	19	gro _{ss} ⁺ , gehl ⁺ , wo ⁺ , H ₂ O ⁺

Gleichgewichtsbedingungen: 685°C/2kbar; 750°C/3kbar;
815°C/4kbar

*) + : Röntgenographisch ermittelte Zunahme der Phase, bzw.
bei H₂O gravimetisch ermittelt.

± : keine Änderung festzustellen

- : röntgenographisch ermittelte Abnahme einer Phase

Tabelle 5: Versuchsergebnisse entlang der Konode Hydrogrossular-Grossular-SiO₂ im System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Phasen in Klammern sind metastabil, bzw. relik-tisch)

ooo = glasiges Ausgangsmaterial

xxx = kristallines Ausgangsmaterial bei 1050°C/latm

Tabelle 5.1: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

<u>gro₁₀hgro₁₀₀</u> (xxx = C ₃ A)				
Ausgangs- material	P [Kbar]	T [°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	270	5d	hgro
xxx	2	300	15d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	2	500	25d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	2	700	5d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	300	12d	hgro
xxx	3	300	11d	port + C ₄ A ₃ H ₃ + hgro
xxx	3	310	7d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	315	7d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	350	28d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	400	26d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	450	31d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	500	31d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	550	28d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	650	29d	port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	750	30d	port + C ₄ A ₃ H ₃

Tabelle 5.2: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₁₀hgro₉₀
(xxx = C₃A + CaO + gehl)

Fortsetzung Tabelle 5.2.:

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	300	23d	gross + port + $C_4A_3H_3$
xxx	2	350	30d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	2	300	41d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	2	400	21d	gross + port + $C_4A_3H_3$ + bicc
xxx	2	500	10d	bicc + port + $C_4A_3H_3$ (+ gross
ooo	2	550	12d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	300	28d	gross
ooo	3	350	28d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	400	29d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	440	26d	gross + port + $C_4A_3H_3$ + bicc
ooo	3	460	26d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	500	31d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	550	28d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	650	29d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	700	31d	gehl + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	750	30d	gehl + port + $C_4A_3H_3$

Tabelle 5.3: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₂₀hgro₈₀

(xxx=C₃A + CaO + gehl)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	300	23d	gross
ooo	2	300	41d	gross
ooo	2	350	30d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	2	410	18d	bicc + port + $C_4A_3H_3$ + (+gross)
ooo	2	500	10d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
xxx	3	300	28d	gross
xxx	3	350	28d	gross
xxx	3	400	28d	gross + port + $C_4A_3H_3$

Fortsetzung Tabelle 5.3.:

ooo	3	440	26d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	450	31d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	460	26d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	500	31d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	550	28d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	650	28d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	750	30d	gehl + port + $C_4A_3H_3$

Tabelle 5.4: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₃₀hgro₇₀

(xxx=C₃A + gehl + CaO)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	300	23d	gross
ooo	2	400	21d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	2	490	40d	bicc + port + $C_4A_3H_3$ (+ gross)
ooo	2	700	38d	gehl + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	400	29d	gross
xxx+seeds	3	435	23d	gross + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	440	26d	gross + port + $C_4A_3H_3$ + bicc
xxx+seeds	3	445	23d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	450	31d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	460	26d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	500	31d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	550	28d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
ooo	3	650	29d	bicc + port + $C_4A_3H_3$
xxx	3	750	30d	gehl + port + $C_4A_3H_3$

Tabelle 5.5.: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₃₃hgro₆₇

(xxx=gehl + CaO)

Fortsetzung Tab. 5.5:

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
ooo+seeds	2	400	28d	gro _{ss} + port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx+seeds	2	410	27d	bicc + port + gro _{ss} (+C ₄ A ₃ H ₃)
ooo	2	700	38d	gehl + port + C ₄ A ₃ H ₃ + de
xxx	3	300	28d	gro _{ss}
xxx	3	350	28d	gro _{ss}
xxx	3	400	28d	gro _{ss}
ooo	3	440	26d	gro _{ss} + port + C ₄ A ₃ H ₃
ooo	3	450	31d	bicc + port + C ₄ A ₃ H ₃ + gro _{ss}
ooo	3	460	26d	bicc + port + C ₄ A ₃ H ₃ + de
ooo	3	500	31d	bicc + port + C ₄ A ₃ H ₃
ooo	3	650	29d	bicc + port + C ₄ A ₃ H ₃
xxx	3	750	30d	gehl + port + C ₄ A ₃ H ₃

Tabelle 5.6: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₄₀hgro₆₀

(xxx=gehl + CaO + C₃s)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
ooo	2	350	33d	gro _{ss}
ooo	2	450	26d	gro _{ss} + bicc + port
xxx	2	550	25d	bicc + de + port + gro _{ss}
xxx	2	680	43d	gehl + de + port
ooo	3	300	28d	gro _{ss}
ooo	3	400	29d	gro _{ss}
ooo	3	440	26d	gro _{ss} + port + C ₄ A ₃ H ₃ + bicc
ooo	3	460	26d	bicc + port + gro _{ss}
ooo	3	500	31d	bicc + port + gro _{ss}
ooo	3	550	28d	bicc + port + de
ooo	3	650	29d	bicc + port + de
ooo	3	700	31d	gehl + port + de
ooo	3	750	30d	gehl + port + de
xxx	3	800	1d	gehl + port + de

Fortsetzung Tab. 5.6:

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	3	850	1d	gehl + port + de
xxx	3	900	1d	gehl + port + bred?
xxx	3	950	60h	gehl + port + bred?

Tabelle 5.7: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₅₀hgro₅₀

(xxx=C₂S + gehl)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	300	37d	gro _{ss}
ooo	2	450	26d	gro _{ss} + bicc + port
ooo	3	300	28d	gro _{ss}
ooo	3	350	28d	gro _{ss}
ooo	3	440	26d	gro _{ss}
ooo	3	450	28d	gro _{ss}
ooo	3	460	26d	bicc + port + gro _{ss}
ooo	3	490	31d	gro _{ss} + bicc + port
ooo	3	500	31d	gro _{ss} + bicc + port + de
ooo	3	510	30d	bicc + de + port
ooo	3	550	28d	bicc + de + port
xxx	3	650	29d	bicc + de + port
xxx	3	750	30d	gehl + de + port

Tabelle 5.8: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₆₀hgro₄₀

(xxx= gehl + C₂S + C₃S₂)

Fortsetzung Tab. 5.8.:

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
ooo+seeds	2	460	31d	gro _{ss} + bicc + port
xxx	2	470	33d	gro _{ss} + bicc + port + de
xxx+seeds	2	490	40d	gro _{ss} + bicc + de
xxx	2	680	43d	gehl + wo + de
xxx	2	700	38d	gehl + wo + de
ooo	3	300	28d	gro _{ss}
ooo	3	350	28d	gro _{ss}
ooo	3	440	26d	gro _{ss}
ooo	3	490	31d	gro _{ss} + bicc + port
ooo	3	500	31d	gro _{ss} + bicc + port
ooo	3	510	30d	bicc + gro _{ss} + de
xxx+seeds	3	495	22d	gro _{ss} + bicc + port
xxx+seeds	3	505	22d	bicc + de + gro _{ss}
ooo	3	540	30d	bicc + de + gro _{ss}
ooo	3	550	28d	bicc + de + ves (+gro _{ss})
ooo	3	560	30d	bicc + de + ves
ooo	3	580	30d	bicc + de + ves
ooo	3	650	29d	bicc + de + ves
ooo	3	700	31d	gehl + de + ves
xxx	3	750	30d	gehl + de + wo
xxx	3	800	1d	gehl + de + wo
xxx	3	850	1d	gehl + de + wo
xxx	3	900	1d	gehl + wo + bred?
xxx	3	950	60h	gehl + wo + bred?

Tabelle 5.9: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₆₇hgro₃₃

(xxx=gehl+wo)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	470	33d	gro _{ss} + bicc + port + de
xxx	2	490	40d	gro _{ss} + bicc + de
xxx	2	670	23d	gehl + de + ves
xxx	2	700	38d	gehl + wo + gro _{ss}
xxx	3	300	28d	gro _{ss}

Fortsetzung Tab. 5.9:

xxx	3	350	28d	gro _{ss}
xxx	3	400	28d	gro _{ss}
ooo	3	490	31d	gro _{ss}
ooo	3	500	31d	gro _{ss} + bicc + de
ooo	3	510	30d	bicc + gro _{ss} + de
ooo	3	540	30d	gro _{ss} + bicc + de + ves
ooo	3	550	28d	ves + bicc + de
xxx	3	560	30d	ves + bicc + de (+gro _{ss})
xxx	3	580	30d	ves + bicc + de
ooo	3	650	29d	ves + bicc + de
ooo	3	750	30d	ves + gehl + de + wo
xxx	3	800	1d	gehl + wo + gro _{ss} + de
xxx	3	850	1d	gehl + wo + bred?
xxx	3	900	1d	gehl + wo + bred?
xxx	3	950	60h	gehl + wo + bred?

Tabelle 5.10: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₇₀hgro₃₀

(xxx=gehl + wo + an)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
ooo	2	460	30d	gro _{ss} + port + bicc
ooo	2	470	33d	gro _{ss} + port + bicc + de
ooo	2	520	23d	gro _{ss} + bicc + de
xxx	2	540	23d	gro _{ss} + bicc + de
ooo	2	680	23d	gehl + wo + ves
ooo	2	700	38d	gro _{ss} + gehl + wo
ooo	3	300	28d	gro _{ss}
ooo	3	490	31d	gro _{ss}
ooo	3	510	30d	gro _{ss} + bicc + de
ooo	3	540	30d	gro _{ss} + bicc + de + ves
ooo	3	550	28d	ves + bicc + de
xxx	3	560	30d	ves + bicc + de
xxx+seeds	3	535	24d	gro _{ss} + bicc + de
xxx+seeds	3	545	24d	ves + bicc + de
ooo	3	580	30d	ves + bicc + de
ooo	3	650	29d	ves + bicc + de
ooo	3	700	31d	ves + gehl + de

Fortsetzung Tab. 5.10.:

xxx	3	800	1d	gehl + wo + de
xxx	3	850	1d	gehl + wo + bred?
xxx	3	900	1d	gehl + wo + bred?

Tabelle 5.11: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

gro₈₀hgro₂₀

(xxx= gehl + an + wo)

Ausgangs- material	P[Kbar]	T[°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	470	33d	gro _{ss}
xxx	2	490	40d	gro _{ss} + bicc + de
xxx	2	520	23d	gro _{ss} + bicc + de
xxx	2	680	43d	gro _{ss} + gehl + ves + wo
xxx	2	700	38d	gro _{ss} + gehl + wo
ooo	3	300	28d	gro _{ss}
ooo	3	350	28d	gro _{ss}
ooo	3	400	29d	gro _{ss}
ooo	3	450	31d	gro _{ss}
ooo	3	490	31d	gro _{ss}
ooo	3	500	31d	gro _{ss} + bicc + de
xxx	3	510	30d	gro _{ss} + bicc + de
ooo	3	540	30d	gro _{ss} + bicc + de + ves
ooo	3	550	28d	ves + bicc + gro _{ss}
ooo	3	560	30d	ves + bicc + gro _{ss}
xxx	3	580	30d	ves + bicc + gro _{ss}
ooo	3	650	29d	ves + bicc + gro _{ss}
ooo	3	660	3d	ves + bicc + gro _{ss}
xxx	3	715	3d	ves + gehl + gro _{ss}
xxx	3	730	3d	ves + gehl + gro _{ss}
xxx	3	740	3d	ves + gehl + gro _{ss}
xxx	3	800	1d	gehl + wo + gro _{ss}
xxx	3	850	1d	gehl + wo + gro _{ss}
xxx	3	900	1d	gehl + wo + gro _{ss}
xxx	3	950	60h	gehl + wo + gro _{ss}

Tabelle 5.12: Versuchsergebnisse der Zusammensetzung

$\text{gro}_{90}\text{hgro}_{10}$ (xxx = gehl + an + wo)				
Ausgangs- material	P [Kbar]	T [°C]	Dauer	Ergebnisse
xxx	2	300	91d	gro _{ss} + qz
xxx	2	350	91d	gro _{ss} + qz
ooo	2	400	68d	gro _{ss} + qz
xxx	2	490	40d	gro _{ss}
xxx	2	540	23d	gro _{ss}
xxx	2	680	43d	ves + gehl + gro _{ss}
ooo	3	300	28d	gro _{ss} + qz
ooo	3	350	28d	gro _{ss} + qz
ooo	3	400	29d	gro _{ss} + qz
ooo	3	450	31d	gro _{ss}
xxx	3	490	31d	gro _{ss}
ooo	3	500	31d	gro _{ss}
xxx	3	510	30d	gro _{ss}
xxx	3	540	30d	gro _{ss}
ooo	3	550	28d	gro _{ss} + ves + bicc
xxx	3	560	30d	gro _{ss} + ves + bicc
ooo	3	580	30d	gro _{ss} + ves + bicc
ooo	3	650	29d	gro _{ss} + ves + bicc
ooo	3	700	31d	gro _{ss} + ves + bicc
ooo	3	750	30d	gro _{ss} + ves + gehl + wo
xxx	3	800	1d	gro _{ss} + gehl + wo
xxx	3	850	1d	gro _{ss} + gehl + wo
xxx	3	900	1d	gro _{ss} + gehl + wo
xxx	3	950	60h	gro _{ss} + gehl + wo

Tabelle 6: Ergebnisse für die Reaktion (HQ) $\text{gro} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hgro} + \text{qz}$

Verwendete Ausgangszusammensetzungen:

- 1 = gehl + an + wo + gro ($a_0 = 11.848$ Å) = 80 Gew% gro +
 2 = gehl + an + wo + qz + H_2O 20 Gew% qz
 3 = gehl + an + wo + H_2O (= gro)
 4 = gro_{ss} (Gitterkonst.) + H_2O
 5 = gro_{ss} (Gitterkonst.) + qz + H_2O

Ausgangs- material	Druck [kbar]	Temperatur [°C]	Zeit [d]	Ergebnisse (a_0 des resultierenden gro_{ss})
1	3	300	136	gross + qz (11.975)
5 (11.912)	4	300	44	gross + qz (11.978)
5 (11.848)	7	300	20	gross + qz (11.969)
3	3	300	136	gross + qz (11.972)
3	4	300	44	gross + qz (11.969)
3	5	300	51	gross + qz (11.974)
3	7	300	20	gross + qz (11.969)
1	3	350	28	gross + qz (11.950)
3	1	350	47	gross + qz (11.948)
3	3	350	28	gross + qz (11.955)
5 (11.848)	5	350	35	gross + qz (11.949)
2	3	400	29	gross + qz (11.925)
5 (11.975)	5	400	26	gross + qz (11.920)
5 (11.848)	7	400	20	gross + qz (11.923)
3	3	400	29	gross + qz (11.916)
5 (11.969)	7	400	20	gross + qz (11.919)
3	3	450	44	gross + qz (11.912)
2	1	450	55	gross + qz (11.914)
5 (11.972)	5	450	26	gross + qz (11.911)
2	3	500	28	gross + qz (11.883)
2	2	500	31	gross + qz (11.881)
5 (11.948)	1	500	28	gross + qz (11.889)
4 (11.848)	5	500	26	gross + qz (11.887)
5 (11.969)	3	550	30	gross + qz (11.873)
3	2	550	27	gross + qz (11.875)
5 (11.955)	3	550	30	gross + qz (11.873)
4 (11.848)	5	550	21	gross + qz (11.870)
5 (11.949)	3	580	30	gross + qz (11.863)
5 (11.978)	3	600	30	gross + qz (11.857)
5 (11.914)	3	600	30	gross + qz (11.855)

Fortsetzung von Tabelle 6:

Ausgangs- material	Druck[kbar]	Temperatur[°C]	Zeit[d]	Ergebnisse (a_0 des resultierenden gro_{SS})
5 (11.848)	7	750	2	gross + qz (11.850)
1	1	530	42	gross + qz (11.855)
5 (11.850)	2	565	35	gross + qz (11.856)
1	3	600	21	gross + qz (11.855)
1	4	670	14	gross + qz (11.847)

Tabelle 7: Versuchsergebnisse für die Stabilität von Bicchulit in einer H_2O - CO_2 -Gasphase bei $P_f = 3$ kbar.

Ausgangszu- sammensetzung	T[°C]	Zeit[d]	$X_{CO_2} \downarrow$	$X_{CO_2} \uparrow^{*)}$	Ergebnisse
bicc+ H_2O + CO_2	400	23	0.04	0.033	bicc
	300	46	0.04	0.028	gro_{SS} + cc + dia
	300	14	0.10	0.030	gro_{SS} + cc + dia
	350	40	0.10	0.04	gro_{SS} + cc + dia

*) $X_{CO_2} \downarrow$, $X_{CO_2} \uparrow$: X_{CO_2} vor und nach dem Experiment.

Tabelle 8: Ergebnisse auf der Konode Hydrogrossular-Grossular-SiO₂ in einer H₂O-CO₂-Gasphase.

wurde 3 - 7d Ausgangsmaterial: 1 = xxx bei 1050°C
 karbonatisiert 2 = ooo bei 1050°C
 und hydratisiert 3 = Grossular, synthetisiert
 bei 850°C/2kbar
 (a₀ = 11.848 Å)

Versuchs- nummer	Ausgangs- material	P[kbar]	T[°C]	Zeit[d]	X _{CO₂} ¹⁾	Ergebnisse ²⁾
für gro ₁₀₀ hgro						
1c	1	2	300	90	0.04	cctgro _{ss} thexant?
2c	3	3	300	47	0.04	cctgro _{ss} thexant? (12.015)
3c	2	3	300	46	0.04	cctgro _{ss} thexant? (12.013)
4c	1	2	350	90	0.04	cctgro _{ss} thexan
5c	1	3	350	40	0.04	cctgro _{ss} thexan
6c	1	4.5	350	46	0.04	cctgro _{ss} thexan
7c	1	2	400	105	0.04	cctgro _{ss} +qztmarg?
8c	2	3	400	34	0.04	cctgro _{ss} +qztthexan
9c	1	3	410	65	0.04	cctgro _{ss} +qztmarg?
10c	1	2	420	118	0.04	cctgro _{ss} +qztan
11c	3	3	420	150	0.04	cctgro _{ss} +qztzo1
12c	1	2	450	109	0.04	cctgro _{ss} +qztan
13c	1	3	450	109	0.04	cctgro _{ss} +qztzoe
14c	1	4.5	450	35	0.04	cctgro _{ss} +qztzoe
15c	1	2	500	126	0.04	cctgro _{ss} +qztan
16c	2	3	500	62	0.04	cctqztgro _{ss} +tan
17c	1	3	520	29	0.04	cctqztgro _{ss} +tan
18c	1	2	550	18	0.04	gro _{ss} +cctqzt
19c	1	4.5	550	11	0.04	gro _{ss} +cctqztantwo
20c	1	3	600	59	0.04	gro _{ss} +qztcc
21c	1	4.5	650	16	0.04	gro _{ss} +qztcc

für gro₉₀her₁₀

Versuchs- nummer	Ausgangs- material	P[bar]	T[°C]	Zeit[d]	X _{CO₂} ¹⁾	Ergebnisse ²⁾
22c	1	2	300	71	0.04	gro _{ss} +ccthex.an
23c	1	3	300	47	0.04	gro _{ss} +ccthex.an
24c	1	2	350	70	0.04	gro _{ss} +ccthex.an
25c	1	3	350	40	0.04	gro _{ss} +ccthex.an
26c	1	3	400	60	0.04	gro _{ss} +cctqz+hex.an
27c	3	2	420	118	0.04	gro _{ss} +cctqz+hex.an
28c	1	3	450	29	0.04	gro _{ss} +cctqz+zo1
29c	1	4.5	450	9	0.04	gro _{ss} +cctqz+an
30c	1	3	500	21	0.04	gro _{ss} +cctqz+zo1+an
31c	1	4.5	500	23	0.04	gro _{ss} +cctqz+an
32c	1	3	520	29	0.04	gro _{ss} +cctqz+an
33c	1	3	550	65	0.10(0.04)	gro _{ss} +cctbicc
34c	1	3	600	65	0.35(0.19)	ant+cctqz
35c	1	4.5	650	16	0.04	gro _{ss} +vestbicc+(cc)
36c	1	2	660	53	0.04	gro _{ss} +vest+gehl+(cc)

Versuchs- Ausgangs- P[bar] T[°C] Zeit[d] X_{CO₂}¹⁾ Ergebnisse²⁾
nummer material

für gro₈₀her₂₀

37c	1	3	490	65	0.15(0.09)	cctqz+an
38c	1	2	500	126	0.04	cct+gro _{ss} +bicc
39c	1	3	500	62	0.04	cct+gro _{ss} +bicc
40c	1	4.5	550	11	0.04	cct+gro _{ss} +bicc
41c	1	3	600	57	0.04	cct+gro _{ss} +bicc
42c	1	3	750	89	0.04	gro _{ss} +gehl+wot+(cc)

für gro₇₀her₃₀

43c	1	2	300	71	0.04	gro _{ss} +(cc)
44c	1	3	400	60	0.04	gro _{ss} +cctbicc
45c	1	3	410	65	0.13(0.07)	gro _{ss} +cctbicc
46c	1	3	500	21	0.04	gro _{ss} +cctbicc
47c	1	3	550	65	0.2(0.12)	gro _{ss} +cct+cor
48c	1	3	600	58	0.04	gro _{ss} +cctbicc+ves
49c	1	3	600	64	0.15(0.07)	gro _{ss} +cctbicc

Versuchs- Ausgangs- P[kbar] T[°C] Zeit[d] X_{O_2} ¹⁾ Ergebnisse ²⁾
 nummer material

für gro₆₇hero₃₃

50c	1	3	300	47	0.04	gro _{ss} (+cc)
51c	1	2	400	105	0.04	gro _{ss} (+cc)
52c	1	3	420	150	0.04	gro _{ss} (+cc)
53c	1	3	490	65	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
54c	1	3	500	58	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
55c	1	3	520	29	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}

für gro₆₀hero₄₀

56c	1	2	350	70	0.04	gro _{ss} (+cc)
57c	1	3	350	40	0.04	gro _{ss} (+cc)
58c	1	3	410	65	0.1(0.05)	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
59c	1	3	450	29	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
60c	1	2	660	53	0.04	gehl+ves+cc
61c	1	3	700	91	0.04	gehl+ves+cc(+gro _{ss})

für gro₅₀hero₅₀

62c	1	3	300	46	0.04	gro _{ss} (+cc)
63c	1	3	450	29	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
64c	1	4.5	450	55	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
65c	1	3	550	65	0.35(0.15)	cc+ant+cor
66c	1	2	570	67	0.04	cc+gro _{ss} +bi _{cc}
67c	1	3	600	57	0.04	cc+gro _{ss} +bi _{cc} +ves
68c	1	3	600	64	0.2(0.16)	cc+ant+cor

für gro₄₀hero₆₀

69c	1	3	350	40	0.04	gro _{ss} (+cc)
70c	1	2	400	105	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
71c	1	2	410	27	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
72c	1	3	410	65	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
73c	1	3	420	150	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}
74c	1	2	500	126	0.04	gro _{ss} +cc+bi _{cc}

Versuchs- Ausgangs- für ΔT Zeit [s] X_{O_2} 1) Ergebnisse 2)

nummer material

für $\text{gro}_3\text{her}_67$

75c	1	2	350	70	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} + \text{cc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
76c	1	3	400	34	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} + \text{cc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + \text{cor}$

für $\text{gro}_3\text{her}_70$

77c	1	2	300	71	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} (+\text{cc})$
78c	1	3	300	47	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} (+\text{cc})$
79c	1	2	410	27	0.04	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
80c	1	3	410	07	0.1(0.055)	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{cor} (+\text{gro}_{\text{ss}})$
81c	1	3	490	07	0.1(0.075)	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{cor} (+\text{gro}_{\text{ss}})$

für $\text{gro}_2\text{her}_80$

82c	1	3	300	46	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} (+\text{cc})$
83c	1	2	350	70	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} + \text{cc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
84c	1	3	400	30	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} + \text{cc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
85c	1	2	420	108	0.04	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
86c	1	3	530	106	0.04	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 + \text{cor}$
87c	1	3	550	11	0.04	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{cor}$
88c	1	3	600	07	0.05(0.035)	$\text{blcc} + \text{cc} + \text{cor} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$

für $\text{gro}_1\text{her}_90$

89c	1	2	300	112	0.04	$\text{cc} + \text{gro}_{\text{ss}} + \text{dia}$
90c	1	3	350	40	0.04	$\text{cc} + \text{gro}_{\text{ss}} + \text{dia} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
91c	1	4.5	350	35	0.04	$\text{cc} + \text{gro}_{\text{ss}} + \text{dia}$
92c	1	3	400	77	0.04	$\text{gro}_{\text{ss}} + \text{cc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
93c	1	2	410	27	0.04	$\text{cc} + \text{blcc} + \text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$

1) = Zahl in Klammern bedeutet X_{O_2} nach Versuchsende

2) = Zahl in Klammer bedeutet Gitterkonstante a_0 des Grossular_{ss}; Phasen in Klammern sind metastabil.

Tabelle 9: Versuchsergebnisse auf der Konode Hydrogrossular-
Grossular bei $P_F = 3 \text{ kbar}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.5$.

Ausgangsmaterial: xxx b. $1050^\circ\text{C}/1 \text{ atm} +$
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ausgangszu- sammensetzung	P [Kbar]	T [°C]	Zeit [d]	Ergebnisse
gro ₀ hgro ₁₀₀	3	500	16	cct+cor
gro ₄₀ hgro ₆₀	3	400	13	cct+As+cor
	3	850	3	cct+ant+cor
gro ₆₀ hgro ₄₀	3	500	16	cct+ant+cor
gro ₆₇ hgro ₃₃	3	950	5	cct+met+gehl
	3	930	2	cct+met+cor
gro ₈₀ hgro ₂₀	3	600	12	cct+qz+an
	3	950	5	wot+met+c
gro ₁₀₀ hgro ₀	3	850	3	cct+wot+an

Tabelle 10: Versuchsergebnisse im Grandit-Quadrilateral

bei $X_{\text{CO}_2} = 0.04$

Ausgangsmaterial: Kristallinstate der Gesamtzusammensetzung

bei 1050°C / 1 atm

$X_{\text{CO}_2} = 0.04$, HM - Puffer

Zusammensetzung P[kbar] T[°C] Zeit[d] Ergebnisse
der (Grandit)_{ss}

$X_{\text{Al}}=0.6, X_{\text{Si}}=0$	3	300	18	cc+di+hem/mt
	4.5	300	21	cc+di+hem/mt
	4.5	300	17	cc+di+hem/mt
$X_{\text{Al}}=0.6, X_{\text{Si}}=0.5$	4.5	300	21	cc+hem/mt+hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0.8, X_{\text{Si}}=0.6$)
	4.5	400	17	cc+hem/mt+hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0.85, X_{\text{Si}}=0.64$)
$X_{\text{Al}}=0.6, X_{\text{Si}}=0.7$	3	300	18	cc+hem/mt+hgr _{ss} +tr=qz ($X_{\text{Al}}=0.7, X_{\text{Si}}=0.65$)
	4.5	300	21	cc+hem/met+hgr _{ss} + tr.qz ($X_{\text{Al}}=0.72, X_{\text{Si}}=0.65$)
	4.5	400	17	cc+hem/mt+hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0.7, X_{\text{Si}}=0.75$)
	3	500	8	cc+hem/mt+czo1+ hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0.6,$ $X_{\text{Si}}=0.88$)
	4.5	500	8	cc+hem/mt+tr.bicc+ hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0.6,$ $X_{\text{Si}}=0.8$)
$X_{\text{Al}}=0.5, X_{\text{Si}}=1$	3	500	8	cc+hem/mt+qz+tr.czo1 +hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0.5, X_{\text{Si}}=0.94$)
	4.5	500	8	cc+hem/mt+qz+czo1+ hgr _{ss}
$X_{\text{Al}}=0, X_{\text{Si}}=1$	3	500	8	cc+hem/mt+qz+hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0, X_{\text{Si}}=0.9$)
(=and)	4.5	500	8	cc+hem/mt+qz+hgr _{ss} ($X_{\text{Al}}=0, X_{\text{Si}}=0.9$)

VIII. Literaturverzeichnis

- ALBERTI, A.A.; COMIN-CHIARAMONTI, P & MOAZES, S. (1976): On some rodingite occurrences in Northeastern Iran. - N.Jb. Miner.Mh., H 4, 185-191.
- ALLEN, J.M. & FAWCETT, J.J. (1982): Zoisite - anorthite - calcite stability relations in H_2O-CO_2 fluids at 5000 bars: an experimental and SEM study. - J. Petrol., 23, 215-239.
- BARIN, H. & LNAKKE, O. (1969): Thermochemical properties of inorganic substances. - Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 921p.
- BARTL, H. (1969): Röntgeneinkristalluntersuchungen an $3CaO Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ und an $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; neuer Vorschlag zur $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ -Struktur. - N.Jb.Mineral.Mh., 1969, 404-413.
- BASSO, R.; DELLA GIUSTA, A. & ZEFIRO, L. (1981): A crystal chemical study of a Ti-containing hydrogarnet. - N. Jb. Miner. Mh., H5, 230-236.
- BELYANKIN, D.S. & PETROV, V.P. (1941): The grossularoid group (hibschite, plazolite). - Amer.Mineral., 26, 450.
- BENTE, K. & LENSCH, G. (1981): Untersuchungen an retromorphen Gabbrogängen im südlichen Peridotit - Massiv von Lanzo (italienische Westalpen). - SMMP, 61, 297-303.
- BEZZI, A.; DELLA GIUSTA, A. & PICCARDO, G. (1968): Sui granati idrati di alcune località del Gruppo di Voltri. - Per. di Min., 37, 517-533.
- BOETTCHER, A.L. (1970): The system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ at high pressures and temperatures. - J. Petrol., 11, 337-379.
- BREVAL, E. (1976): C_3A hydration. - Cem. and Concr.Res., 6, 129-138.
- BURNHAM, C.W.; HOLLOWAY, J.R. & DAVIS, N.F. (1969): Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 bars. - Geol. Soc. America, Spec. Paper, 132, 96p.
- CHATTERJEE, N.D. (1974): Synthesis and upper thermal stability limit of 2M-margarite, $CaAl_2 Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$. - Schweiz.Min.Petr.Mitt., 54, 753-767.

- CHATTERJEE, N.D. (1975): Calculation of phase diagrams using thermochemical data derived from experimental studies of phase equilibria. - Fortschritte Min., 52, 47-60.
- CHATTERJEE, N.D. (1976): margarite stability and compatibility in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ as a pressure - temperature indicator. - Amer. Miner., 61, 699-709.
- COOMBS, D.S., KAWACHI, Y., HOUGHTON, B.F.; HYDEN, G.; PRINGLE, I.J. & WILLIAMS, J.G. (1977): Andradite and andradite-grossular solid solutions in very low - grade regionally metamorphosed rocks in southern New Zealand.-Contrib. Mineral., 63, 229-246.
- CRESSEY, G. (1980): Entropies and enthalpies of aluminosilicate garnets. - Progress in Experimental Petrology, 5, 69, N.E.R.C. Series D. No. 18.
- CRISTOPHE-MICHEL-LEVY, M. (1960): Reproduction artificielle de l'idocrase. - Bull.Soc.Franc. Mineral.Cristallogr., 83, 23-25.
- DEMPSEY, M.J. (1980): Further evidence for structural changes in garnet caused by calcium substitution. - Progress in Experimental Petrology, 5, 69-70, N.E.R.C. Series D. No. 18.
- DUFFIELD, W.A. & BEESON, M.H. (1973): Two-garnet rodingite from Amador County, California.-J.Res.U.S.Geol. Surv., 1, 665-672.
- EVEN, G.; JUTEAU, T. & MONTANARI, R. (1973): Etude clinicominalogique de l'andradite des breches spilithiques de Sayrun (Turquie) (ophiolites des nappes d'Antalya, Taurus liycien oriental).- Bull.Soc.fr.Mineral.Cristallogr., 96, 63-66.
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977): Quantitative Hydroxyl- und H_2O Bestimmungsmethode für Minerale, Gesteine und andere Festkörper. - Fresenius Z. anal. Chem., 287, 43-45.
- FEHR, K.T. (1979): Grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ -Hydrogrossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ - Mischkristalle und ihre Phasenbeziehungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Diplomarbeit am Mineralogischpetrographischen Institut, Ludwig-Maximilians-Universität, München.

- FLINT, E.P., Mc MURDIE, H.F. & WELLS, L.S. (1941): Hydrothermal and X-ray studies of the garnet-hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of portlandcement.-J.Res. Nat.Bur.Stand., 26, 13-33.
- FLOWERS, G.C. (1979): Corrections of Holloway s (1977) adaptation of the Modified Redlich - Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geologic interest. - Contrib.Mineral.Petrol., 69, 315-318.
- FORD, R.J. (1970): A hydrogarnet from Tasmania. - Min. Mag., 37, 942-943.
- GOLDSMITH, J.R. & NEWTON, R.C. (1977): Scapolite-plagioclase stability relations at high pressures and temperatures in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaCO}_3\text{-CaSO}_4$. -Amer. Miner., 62, 1063-1081.
- GORDON, T.M. & GREENWOOD, H.J. (1971): The stability of grossularite in $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ -mixtures. - Amer.Miner., 56, 1674-1688.
- GREENWOOD, H.J. (1967a): Mineral equilibria in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. In P.H. Abelson, Ed. Researches in Geochemistry., II, 542-547.
- GREENWOOD, H.J. (1967b): Wollastonit and occurrence in a contactmetamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada.-Amer.Miner., 52, 1669-1680.
- GUPTA, A.K. & CHATTERJEE, N.D. (1978): Synthesis, composition, thermal stability, and thermodynamic properties of bicchulite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$. - Amer. Miner., 63, 58-65
- GUSTAFSON, W.J. (1974): The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H .-J.Petrol., 15, 455-496.
- HAAS, H.H. (1972): Diaspore-Corundum equilibrium determined by epitaxis of diaspore on corundum. - Amer. Miner., 57, 1375-1385.
- HALL, R. (1981): L'interpretation des skarns au contact entre les marbres et les peridotites du massif ophiolitique de Meyriz (Zagros sud-oriental, Iran). - C.R. Acad. Sc. Paris, 239, 315-320.
- HAYS, J.F. (1967): Lime-alumina-silica. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 65, 234-239.

- HEFLIK, W. & ZABINSKI, W. (1969): A chromian hydrogrossular from Jordanow, Lower Silesia, Poland.-Min.Mag., 37, 241-243.
- HELGESON, H.C.; DELANY, J.M.; NESBITT, H.W. & BIRD, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock - forming minerals. - Amer. J. Sci., Spec. vol. 278 - A, 229p.
- HEUSS - ASSBICHLER, S. (1982): Mineralogie und Petrologie des Ca-Al-Si-Skarns (Selle See) der Monzoni - Aureole, Norditalien. - Dipl.Arbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- HOLLOWAY, J.R. (1977): Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: Thermodynamics in Geology (D. Faser, ed.), 161-181.
- HOLLOWAY, J.R.; BURNHAM, C.W. & MILLHOLEN, G.L. (1968): Generation of H_2O - CO_2 -mixtures for use in hydrothermal experimentation. J. Geophys. Res., 73, 6958-6600.
- HOLLOWAY, J.R. & REESE, R.L. (1974): Generation of N_2 - CO_2 - H_2O -fluids for use in hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C-O-H-N-System. - Amer.Miner., 59, 587-597.
- HONOREZ, J. & KIRST, P. (1975): Petrology of rodingites of the equatorial Mid-Atlantic fracture zones and their geotectonic significance. -Contrib.Mineral.Petrol., 49, 233-257.
- HOSCHEK, G. (1974): Gehlenite stability in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$. - Contrib.Mineral. Petrol., 47, 245-254.
- HSU, L.C. (1980): Hydration and phase relations of grossular spessartine garnets at $P_{H_2O} = 2$ kbar.-Contrib. Miner.Petrol., 71, 407-415.
- HUCKENHOLZ, H.G. (1974): The grossularite relations in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ -system: A reinvestigation up to 10 kbar.-Carnegie Inst. Washington Year Book, 73, 411-426.
- HUCKENHOLZ, H.G. (1977): Gehlenite stability relations in the join $Ca_2Al_2SiO_7-H_2O$ up to 10 kbar. - N.Jb. Miner.Abh., 130, 169-186.

- HUCKENHOLZ, H.G. & FEHR, K.T. (1982): Stability relationships of grossular + quartz + wollastonite + anorthite. II. The effect of grandite - hydrograndite solid solution. - N. Jb. Miner.Abh., im Druck.
- HUCKENHOLZ, H.G., HÖLZL E. & LINDHUBER, W. (1975): Grossularite, its solidus and liquidus relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ up to 10 kbar. - N.Jb.Mineral.Abh., 124, 1-46.
- HUCKENHOLZ, H.G.; LINDHUBER, W. & FEHR, K.T. (1981): Stability relationships of grossular + quartz + wollastonite + anorthite. I. The effect of andradite and albite. - N. Jb. Miner. Abh., 142, 223-247.
- HUCKENHOLZ, H.G.; LINDHUBER, W. & SPRINGER, J. (1974): The join $\text{CaSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ quaternary system and its bearing on the formation of granditic garnets and fassaitic pyroxenes.-N.Jb. Miner.Abh., 121, 160-207.
- HUCKENHOLZ, H.G. & YODER, H.S. Jr. (1971): Andradite stability relations in the $\text{CaSiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ join up to 30 kbar. - N.Jb.Mineral.Abh., 114, 246-280.
- ITO, J. & AREM, J.E. (1970): Idocrase: synthesis, phase relations and cristal chemistry. - Amer. Miner., 55, 880-912.
- JACOBS, G.K. & KERRICK, D.M. (1980): A simple rapid - quench design for cold - seal pressure vessels. - Amer. Miner., 65, 1053-1056.
- KUZEL, H.J. (1968): Über die Diadochie von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} in $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$ oberhalb 50°C . - N.Jb, Miner.Mh., 1968, 87-96.
- KUZEL, H.J. (1969): Über die orientierte Entwässerung von Tricalciumaluminathexahydrat $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$. - N.Jb. Miner.Mh., 1969, 397-404.
- LINDHUBER, W. (1977): Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -reichen Teil des $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System. - Dissertation, München.
- LIU, J.G. (1971a): Synthesis and stability relations of prehnite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. - Amer.Mineral., 56, 507-531.
- LIU, J.G. (1971): P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - J. Petrol., 12, 379 - 411.

- LUTH, W.C. & TUTTLE, O.F. (1963): Externally heated cold seal pressure vessels for use to 10.000 bars and 750°C.-Amer.Miner., 48, 1401.
- MASON, B. (1957): Larnite, scawtite and hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand. - Amer.Miner., 42, 379-392.
- MATSUSHIMA, S.; KENNEDY, G.C.; AKELLA, J. & HAYGARTH, J. (1967): A study of equilibrium relation in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and Al_2O_3 - H_2O . Amer. J. Sci., 265, 28-44.
- METZ, P. (1967): Experimentelle Bildung von Forsterit und Calcit aus Tremolit und Dolomit. - Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1517-1532.
- NEFF, H. (1962): Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur, - Verlag Oldenburg, München, S. 269-274.
- NEUGEBAUER, R. (1981): Synthese und Stabilität von Andradit - Hydroandradit - Mischkristallen bei 1kbar und definierten Sauerstoffkapazitäten (Hämatit/Magnetit-Feststoffpuffer). - Dipl. Arbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München.
- NEWTON, R.C. (1965): The thermal stability of zoisite. - J. Geol., 73, 431-441
- NEWTON, R.C. (1966): Some calc-silicate equilibrium relations. - Amer.J.Sci., 264, 204-222.
- NEWTON, R.C. & KENNEDY, G.C. (1963): Some equilibrium reactions in the join $CaAl_2Si_2O_8$ - H_2O . - J.Geo-phys.Res., 68, 2967-2983.
- NISSEN, A.L. (1972): Fluorescent hydrogrossular from Nordland, Norway. - Amer.Miner., 57, 1535-1540.
- NISSENBAUM, A.; NATHAN, Y. & SASS, E. (1977): Contact metasomatism in a Neogene evaporitic sequence of the central Jordan valley - northern Israel. - Min.Mag., 41, 233-238.
- OLESCH, M. (1973): Synthese und Stabilität trioktaedrischer Calciumglimmer (Clintonit, Xantophyllit, Brandisit): - Dissertation Ruhr-Universität Bochum.
- OLESCH, M. (1979): Vesuvian (Idocras): Experimentelle Untersuchungen zur Synthese, Stabilität und Phasenbeziehungen in Teilsystemen des Modellsystems Na-Ca-Mg-Fe-Ti-Al-Si-H-O-C. - Habilitationsschrift, Kiel.

- ONUKI, H.; AKASADA, M.; YOSHIDA, T. & NEDACHI, M. (1982): Ti rich hydroandradites from the Sanbagawa metamorphic rocks of the Shibukawa area, central Japan. - *Contrib Miner.Petrol.*, 80, 183-188.
- OSBORN, E.F. & MUAN, A. (1960): Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 1, the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. - American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- PABST, A.; ERD, R.C.; GOFF, F. & ROSENHAHN, L. (1977): Vuagnatite from California. - *Min.Record*, vol. 8, 497-501.
- PEPPLER, R.B. & WELLS, L.S. (1954): The system of lime, alumina, and water from 50°C to 250°C. - *J. Res.Nat.Bur.Stand.*, 52, 75-92.
- PERKINS, D. III; ESSENE, E.J. & WESTRUM, E.F. Jr. (1978): New thermodynamic data for diaspore - AlOOH , and its application to the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - *amer.Miner.*, 63.
- PERKINS III, D.; WESTRUM Jr., E.F. & ESSENER, E.J. (1980): The thermodynamic properties and phase relations of some minerals in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 61-84.
- PETERS, Tj (1965): A water - bearing andradite from the Tödi serpentinite (Davos, Switzerland). - *Amer. Miner.*, 50, 1482-1486.
- PISTORIUS, C.W.F.T. & KENNEDY, G.C. (1960): Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. - *Amer.J.Sci.*, 258, 247-257.
- QAISER, M.A.; AKHTER, S.M. & KHAN, A.H. (1970): Rodingite from Naranji Sar, Dargai ultramafic complex, Malakand, West Pakistan. - *Min.Mag.*, 37, 735-738.
- RANKIN, G.A. & WRIGHT, F.E (1915): The ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. - *Amer.J.Sci.*, 39, 1-79.
- RAPP, G. & SMITH, J.V. (1958): Synthesis of idocrase. - *Bull Geol.Soc.Amer.*, 69, 1741.
- RICHARDSON, S.W.; GILBERT, M.C. & BELL, P.M. (1969): Experimental determination of kyanite - andalusite and andalusite - sillimanite equilibria: the aluminium silicate triple point. - *Amer.J.Sci.*, 267, 259-272.

- ROBIE, R.A. & WALDBAUM, D.R. (1968): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15k (25.0°C) and one atmosphere (1.013bars) pressure and at higher temperatures. - U.S. Geol. Survey Bull., 1259, 256p.
- ROY, D.M. & ROY, R. (1957): System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, VI, The grossularite - $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ join. - Geol.Soc.Amer.Bull., 68, 1788-1789.
- ROY, D.M. & ROY, R. (1962): Crystalline solubility and zeolitic behaviour in garnet phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - Proc. Fourth Internat. Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, 1962, 307-314.
- RUCKLIDGE, J.C.; KOCHAN, V.; WHITLOW, S.H. & GABE, E.J. (1975): The cristal structure of three Canadian vesuvianites. - Can.Miner., 13, 15-21.
- SARP, H. & DEFERNE, J. (1978): Le bilan chimique de la rodingitisation et l'origine de l'excès de chaux dans les rodingites. - SMFM, 58, 315-328.
- SCHIFFMANN, P. & LIOU, J.G. (1980): Synthesis and stability relations of Mg-Al pumpellyite, $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{MgSi}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$. - J.Petrol., 21, part 3, 441-474.
- SCHLIEPHACKE, R.-W. (1968): Bestimmung der Interferenzlage aus wenigen Meßpunkten bei röntgenographischen Messungen mit einem Diffraktometer. - N.Jb. Miner.Mh., 97-103.
- SHOJI, T. (1975): Role of temperature and CO_2 pressure in the formation of skarn and its bearing on mineralization. - Econ. Geol., 70, 739-749.
- SHMULOVICH, K.I. (1977): Experimental investigation of stability limits of grossular and wollastonite in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ up to 6kbar. - Akad. NAUK SSSR, 12, 1806-1816.
- SOBOLEV, N.V. (1964): Paragenetic types of garnets (In Russian). - Akademia NAUK, USSR, Moscow 1964, 218 pages.
- STORRE, B.; JOHANNES, W. & NITSCH, K.H. (1982): The stability of zoisite in $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ mixtures. N. Jb. Miner. Mh., H.9, 395-406.
- STORRE, B. & NITSCH, K.H. (1974): Zur Stabilisierung von Margarit im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - Contr.Mineral. Petrol., 43, 1-24

- TAKEUCHI, Y.; HAGA, N.; UMIZU, S. & SATO, G. (1982): The derivative structure of silicate garnets in grandite. - Z. Kristallogr., 158, 53-99.
- TAYLOR, B.E. & LIOU, J.G. (1978): The low-temperature stability of andradite in C-O-H fluids.-Amer.Miner., 63, 378-393.
- THORWALDSON, T.; GRACE, N.S. & VIGFUSSON, V.A. (1929): The hydration of the aluminates of calcium. II. The hydration products of tricalcium aluminate. - Canad.J.Res., 1, 201-213.
- UCHIDDA, E. & IIYAMA, J.T. (1981): On Kamaishilite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$ a new mineral (tetragonal), dimorphous with bicchulte, from the Kamaishi Mine, Japan.Proc. Japan.Acad., 57B, 239-243.
- VAIL, J.W. & de WET, J.D. (1972): Hydrogarnet Phase in Kaolinite-Lime-Water-Slurries. - Journ. Amer. Cer. Soc., 55, No. 8, 432.
- VELDE, B. (1971): The stability and natural occurrence of margarite. - Min. Mag., 38, 317-323.
- WARES, R.P. & MARTIN, R.F. (1980): Rodingitization of granite and serpentinite in the Jeffrey mine, Asbestos, Quebec. - Can. Miner., 18, 231-240.
- WASSERMANN, A.; FEHR, K.T. & HUCKENHOLZ, H.G. (1981): Thermodynamik binärer Mischkristalle. - Fortschr. Miner., 59, 201.
- WASSERMANN, A.; FEHR, K.T. & HUCKENHOLZ, H.G. (1982): Partielle molare Größen binärer Grandit-Mischkristalle. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 86, im Druck.
- WINKLER, H.G.F. (1967): Die Genese der metamorphen Gesteine. - 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- YODER, H.S. (1950a): Stability realations of grossularite. - J. Geol., 58, 221-253.
- YODER, H.S. (1950b): High - low quartz inversion up to 10.000 bars. - Trans.Amer.Geophys.Union, 31, 827-835.
- ZABINSKI, W. (1966): Hydrogarnets. - Polska Akademia NAUK, Prace Mineralogiczne 3, Warschau, 1966.
- ZHARIKOV, V.A.; SHMULOVICH, K.I. & BULATOV, V.K. (1977): Experimental studies in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and conditions of hightemperature metamorphism. - Tectonophysics, 43, 145-162.

DANKSAGUNG

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H.G. HUCKENHOLZ schulde ich besonderen Dank. Er regte diese Arbeit an und half in vielen Diskussionen, die anfallenden Schwierigkeiten zu überwinden.

Meinen Kollegen im Institut, insbesondere den Herren A. Wassermann, Prof. Dr. L. Masch und Frl. R. Büschl, danke ich für ihr reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Nicht zuletzt schulde ich Dank Herrn A. Wanninger, der an der Spitze der Werkstatt für das stete Funktionieren der Apparaturen sorgte.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit finanziell.

LEBENS LAUF

Name	Karl Thomas Fehr
Geboren am	14. Januar 1954
in	Blaichach/Oberallgäu
Eltern	Karl Matthäus Fehr, Zimmermeister Sieglinde Fehr, geb. Burkart, Lehrerin
Schulen	1960 - 1964 Volksschule Immenstadt 1964 - 1973 Allgäu-Gymnasium, Kempten
Wehrdienst	1973 - 1974
Studium	WS 1974 - WS 1979 Mineralogie an der Universität München 1976 Vordiplom 1979 Diplom 1979 - 1980 wissenschaftl. Mitarbeiter 1980 - dto. Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftl. Assistenten
Heirat	1978, Ingrid Fehr, geb. Jellen
Kinder	Stephanie Johanna, geb. 1980



